



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Metoda sprzężonych klastrów w zastosowaniu do opisu wysokospinowych stanów wzbudzonych dla neutralnych i zjonizowanych stanów referencyjnych

Author: Łukasz Lupa

Citation style: Lupa, Łukasz. (2018). Metoda sprzężonych klastrów w zastosowaniu do opisu wysokospinowych stanów wzbudzonych dla neutralnych i zjonizowanych stanów referencyjnych. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Praca doktorska

**Metoda sprzężonych
klasterów w zastosowaniu do opisu
wysokospinowych stanów
wzbudzonych dla
neutralnych i zjonizowanych
stanów referencyjnych**

Łukasz Lupa

Promotor pracy:
Prof. dr hab. Monika Musiał

Uniwersytet Śląski w Katowicach

Instytut Chemii

Zakład Chemii Teoretycznej

Katowice, 2018

Spis treści

1	Wstęp	3
2	Metoda sprzężonych klasterów	7
2.1	Wyrażenie na energię i amplitudy w metodzie sprzężonych klasterów	9
2.2	Formalizm diagramatyczny	10
3	Elektronowe stany wzbudzone i zjonizowane w oparciu o metodę sprzężonych klasterów	16
3.1	Metoda równań ruchu	16
3.2	Metoda równań ruchu w połączeniu z metodą sprzężonych klasterów	18
3.3	Warianty metod DIP-EOM-CC i DEA-EOM-CC	23
4	Nowe równania dla wysokospinowych składowych trypletów i kwintetów	24
4.1	Metoda EOM-CCSDT dla stanów podwójnie dodatnio zjonizowanych	25
4.2	Metoda EOM-CCSDT dla stanów z dołączonymi dwoma elektronami	32
4.3	Metoda EOM-CC dla stanów wzbudzonych	37
4.3.1	Stany wzbudzone w sformułowaniu hamiltonianu pośredniego	45
5	Wyniki obliczeń	49
5.1	Zastosowanie metody DIP-EOM-CC: izomeryzacja cis trans cząsteczki diazenu . .	49
5.2	Zastosowanie metody DEA-EOM-CC	55
5.2.1	Krzywe energii potencjalnej w stanach trypletowych cząsteczki Na ₂	55
5.2.2	Krzywe energii potencjalnej w stanach kwintetowych cząsteczki B ₂	56
5.2.3	Stany wzbudzone atomów węgla i krzemu	57
5.3	Zastosowanie metody EE-EOM-CC	60
5.3.1	Stany wzbudzone cząsteczki C ₂	60
5.3.2	Energie stanów kwintetowych atomów węgla i krzemu	62
6	Podsumowanie	63
7	Bibliografia	65

1 Wstęp

Poszukiwanie wydajnych i skutecznych metod obliczeniowych przeznaczonych do badania struktury materii stanowi — w świetle niebywałego rozwoju techniki komputerowej — jeden z ważniejszych tematów badawczych współczesnej nauki, w szczególności współczesnej chemii. Wyróżniającą rolę pełni tutaj chemia kwantowa, która oferuje szeroki wachlarz metod wywodzących się z równania Schrödingera. Wśród nich szczególne miejsce zajmują metody oparte na eksponencjalnej parametryzacji funkcji falowej, inaczej mówiąc oparte na teorii sprzężonych klasterów (Coupled Cluster – CC). Teoria CC — można rzec — zdominowała metody obliczeniowe ukierunkowane na osiąganie wysokich dokładności w opisie struktury elektronowej molekuł. Jednocześnie jej bogata struktura wewnętrzna sprawia, że ciągle pojawiają się jej nowe warianty pozwalające bądź to na poprawienie dokładności wyników bądź też na obniżenie kosztów obliczeń, a tym samym poszerzenie zbioru struktur, dla których takie obliczenia byłyby wykonywalne.

Badania zaplanowane i zrealizowane w ramach niniejszej pracy doktorskiej są kontynuacją i rozszerzeniem badań prowadzonych w Zakładzie Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Śląskiego [1, 2]. Badania te były związane z rozwijaniem wariantów teorii CC w ujęciu równań ruchu (Equation of Motion – EOM) przeznaczonych do opisu stanów powstałych po przyłączeniu dwóch elektronów do układu, DEA-EOM (DEA – Double Electron Attachment) oraz stanów po usunięciu dwóch elektronów z układu, DIP-EOM (DIP – Double Ionization Potential). Obliczenia typu DEA (ten akronim można też interpretować jako DE Affinity – podwójne powinowactwo elektronowe) lub DIP wykonane dla neutralnych molekuł są mało interesujące, brak jest bowiem odniesień eksperymentalnych, zwłaszcza w przypadku podwójnego powinowactwa elektronowego czyli DEA-EOM. Natomiast obliczenia te zyskują na znaczeniu kiedy jako układ referencyjny przyjmujemy dwudodatni jon A^{+2} , ponieważ wtedy wyniki uzyskane metodą DEA-EOM opisują neutralną molekułę A . Podobnie wygląda sytuacja w ujęciu metody DIP. W tym przypadku wartości doświadczalne odnoszące się do podwójnego potencjału jonizacji są łatwiej dostępne, zatem obliczenia DIP-EOM dla neutralnej molekuły mają większy sens, ale – podobnie jak poprzednio – metoda DIP-EOM będzie stosowana w sytuacjach, gdy układem referencyjnym będzie dwuujemny jon A^{-2} , i – w konsekwencji – wyniki DIP-EOM będą się odnosić do neutralnej molekuły A .

Schemat obliczeniowy, w którym dla uzyskania wyników odnoszących się do stanów elektronowych neutralnej cząsteczki A , usuwamy dwa elektrony w obliczeniach SCF i CC dla układu referencyjnego (SCF - metoda pola samouzgodnionego), a potem stosujemy metodę DEA-EOM, będziemy nazywać strategią DEA. Podobnie schemat obliczeniowy polegający na uprzednim przyłączeniu dwóch elektronów do układu, by potem realizować obliczenia DIP-EOM, będziemy nazywać strategią DIP.

Kiedy te dwie strategie są szczególnie przydatne w obliczeniach? Przede wszystkim przy wyznaczaniu krzywych energii potencjalnej, odnoszących się do dysocjacji wybranych wiązań pojedynczych [1–15]. Przykładem na zastosowanie strategii DEA może być dysocjacja dimerów metali alkalicznych, np. cząsteczki Na_2 . Homolityczna dysocjacja molekuly zamkniętopowłokowej prowadzi do powstania otwartopowłokowych fragmentów ($\text{Na}_2 \rightarrow \text{Na} + \text{Na}$), zatem poprawny jej opis może być zrealizowany jedynie w formalizmie UHF (metoda Hartree-Focka bez restrykcji spinowych), z wieloma niekorzystnymi konsekwencjami (nieokreślony spin, utrudniona zbieżność rozwiązań – lub jej brak – na poziomie posthartree-fockowskim, zwłaszcza dla dużych odległości międzyatomowych, etc.). Rozwiązaniem pozwalającym na stosowanie bardziej przyjaznej metody jaką jest metoda RHF (HF z restrykcjami spinowymi) byłoby rozważenie dysocjacji jonu Na_2^{+2} , a więc dysocjacji układu zamkniętopowłokowego na fragmenty także zamkniętopowłokowe ($\text{Na}_2^{+2} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Na}^+$), czyli zastosowanie do opisu procesu dysocjacji cząsteczki Na_2 strategii DEA. Stosując analogiczne rozumowanie dla dysocjacji, np. cząsteczki F_2 , dojdziemy do wniosku, że korzystną sytuację dysocjacji zamkniętopowłokowego układu na również zamkniętopowłokowe fragmenty uzyskamy rozważając proces: $\text{F}_2^{-2} \rightarrow \text{F}^- + \text{F}^-$. W tym przypadku do jego opisu należy zastosować strategię DIP.

Opisane powyżej metody: DEA-EOM, DIP-EOM, uzupełnione jeszcze wariantem EE-EOM (EE – Excitation Energy) [16–18], stanowią punkt wyjścia dla badań będących przedmiotem niniejszej pracy doktorskiej. Jej celem jest zastosowanie wspomnianych metod do opisu stanów trypletowych i kwintetowych. Poniżej przedstawiam w zarysie istotę badań wchodzących w zakres doktoratu z uwagą, że niektóre oznaczenia będą szczegółowo wyjaśnione w części teoretycznej (rozdziały 2 i 3).

Opisując metodą EOM-CC w sposób ogólny możemy ją zdefiniować jako diagonalizację macierzy odpowiadającej hamiltonianowi transformowanemu przez podobieństwo, $\hat{H} = e^{-\hat{T}} H e^{\hat{T}}$, w przestrzeni konfiguracji wzbudzonych bądź zjonizowanych, w zależności od wariantu metody EOM-CC (EE bądź DIP lub DEA). Stan-

dardowe podejście do metody EOM związane jest z sytuacją, kiedy operator EOM, odpowiedzialny za wspomniane wzbudzenia lub jonizacje, oznaczony w dalszych częściach pracy przez \hat{R} , jest operatorem zachowującym spin. Wobec czego działając na zamkniętopowłokowy (singletowy) stan referencyjny $|\Phi_0\rangle$ generuje konfiguracje odpowiadające wartości składowej zetowej spinu równej zero ($S_z=0$). Diagonalizując pełną macierz EOM, oznaczmy ją jako $\bar{\mathbf{H}}$ (symbole pogrubione oznaczają macierze), w przestrzeni rozpiętej przez konfiguracje odpowiadające wartości $S_z=0$, generujemy, w ogólności rzecz jasna, wszystkie możliwe stany spinowe. Z kolei jeżeli dokonalibyśmy diagonalizacji operatora \hat{H} w podprzestrzeni konfiguracji odpowiadających wartości $S_z=1$, otrzymujemy rozwiązania odnoszące się do wszystkich spinów z wyjątkiem singletów. Analogicznie rozważając konfiguracje odpowiadające $S_z=2$ otrzymujemy stany kwintetowe i wyższe.

Powszechnie stosowaną techniką diagonalizacyjną we wszystkich wariantach EOM-CC jest uogólniona metoda Davidsona [19], której najistotniejszym etapem jest wyznaczanie iloczynu $\mathbf{B}=\bar{\mathbf{H}}\mathbf{R}$, tzn. macierzy $\bar{\mathbf{H}}$ mnożonej przez wektor \mathbf{R} , który to wektor tworzą współczynniki rozwinięcia poszukiwanej funkcji falowej na konfiguracje. Z kolei najważniejszą zaletą metody Davidsona jest fakt, że do wyznaczenia wspomnianego wyżej wektora \mathbf{B} nie musimy konstruować macierzy $\bar{\mathbf{H}}$ lecz otrzymujemy go zgodnie z równaniem operatorowym, $\mathbf{B}=\langle\Phi^*|\hat{H}\hat{R}|\Phi_0\rangle$ (Φ^* - ogólne oznaczenie konfiguracji wzbudzonych lub zjonizowanych). Wartość iloczynu $\hat{H}\hat{R}$ określa się na podstawie reguł drugiej kwantyzacji, przede wszystkim twierdzenia Wicka, a w praktyce techniką diagramatyczną. Zatem to co zwykle określa się jako równania EOM odnosi się do równań wiążących składowe wektora \mathbf{B} z operatorami \hat{H} oraz \hat{R} . Równania dla metody DIP-EOM-CC, DEA-EOM-CC i EE-EOM-CC, opisane w literaturze [1,2,17,18], zostały wyprowadzone dla operatora \hat{R} zachowującego wartość spinu. W dodatku we wspomnianych pracach zapisano równania, o których mowa, w ujęciu orbitalowym (dokonując odpowiednich sumowań po składowych spinu), co ogranicza ich zastosowanie tylko do stanów singletowych.

Równania EOM, wyprowadzone i zaprogramowane w niniejszej pracy, dotyczą sytuacji, w której operator \hat{R} nie jest operatorem zachowującym spin. Działając na singletowy stan referencyjny ($S_z=0$) generuje konfiguracje odpowiadające wartościom składowej zetowej równym 1 ($S_z=1$) lub 2 ($S_z=2$). To umożliwia zastosowanie rozważanych wariantów metody EOM do opisu stanów trypletowych i kwintetowych, znacznie mniejszym kosztem niż ten związany z równaniami dla $S_z=0$.

Zatem, podsumowując, cel pracy można sformułować następująco: wyprowadzenie i zaprogramowanie równań dla wartości składowej zetowej spinu $S_z=1$ oraz $S_z=2$ dla

- metody DIP-EOM-CC
- metody DEA-EOM-CC
- metody EE-EOM-CC.

Przygotowane programy pozwoliły na wstępne zastosowanie opisanych metod do wyznaczania stanów trypletowych i kwintetowych dla kilku przykładów.

Praca składa się z siedmiu rozdziałów. W rozdziale 2. omówiono metodę sprzężonych klasterów, a w rozdziale 3. metodę równań ruchu opartą na teorii CC. To są dwa rozdziały związane z teoretycznymi podstawami, niezbędnymi do tego aby można było zaimplementować nowe warianty metody EOM-CC, będące treścią niniejszej rozprawy. Badania własne zawarte są w rozdziałach 4. i 5. W pierwszym z nich zamieszczono opis teoretyczny metod DIP-, DEA- i EE-EOM-CC dla stanów wysokospinowych na bazie funkcji RHF, tj. zaprezentowano nowe równania odnoszące się do wysokospinowych składowych trypletów i kwintetów. W celach porównawczych przytoczono również równania dla przypadku stanów singletowych. W rozdziale 5. zaprezentowano wyniki obliczeń nowo opracowanymi metodami. Podsumowanie i wnioski są treścią rozdziału 6. natomiast cytowaną w pracy literaturę zamieszczono w rozdziale siódmym.

2 Metoda sprzężonych klasterów

Punktem wyjścia do obliczeń metodą sprzężonych klasterów [20–31] jest funkcja referencyjna Φ_0 , wyznaczana najczęściej metodą Hartree-Focka. Funkcja falowa Ψ_0 , opisująca stan podstawowy, dana jest przez następujące wyrażenie:

$$|\Psi_0\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle \quad (1)$$

zaś operator wzbudzeń \hat{T} definiujemy jako (dla łatwiejszego zapisu będę pomijał symbol \wedge przy zapisie operatorów):

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_N \quad (2)$$

gdzie N jest liczbą elektronów w układzie, natomiast T_n jest operatorem wzbudzeń n -krotnych, który w formalizmie drugiej kwantyzacji przyjmuje postać:

$$T_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{ij\dots ab\dots} t_{ij\dots}^{ab\dots} a^\dagger b^\dagger \dots ij\dots \quad (3)$$

Zakładamy, że współczynniki $t_{ij\dots}^{ab\dots}$ (nazywane *amplitudami*) są antysymetryzowane, tj. na przykład $t_{ij}^{ab} = -t_{ji}^{ba} = -t_{ji}^{ab} = t_{ji}^{ba}$ i podobnie dla $t_{ijk\dots}^{abc\dots}$. Sumowanie $abc\dots$ ($ijk\dots$) przebiega po n indeksach cząstkowych (dziurowych). Symbole $a^\dagger, b^\dagger, \dots$ (i, j, \dots) oznaczają operatory kreacji (anihilacji) elektronów na poziomach a, b, \dots (i, j, \dots).

Pod działaniem operatorów T_n na funkcję referencyjną Φ_0 powstaje kombinacja liniowa konfiguracji wzbudzonych, w której amplitudy $t_{ij\dots}^{ab\dots}$ są współczynnikami kombinacji liniowej. Rozwijając operator e^T w szereg otrzymujemy:

$$e^T = \sum_n \frac{1}{n!} T^n = 1 + T + \frac{1}{2} T^2 + \frac{1}{6} T^3 + \dots \quad (4)$$

zatem:

$$|\Psi_0\rangle = (1 + T_1 + T_2 + \dots + \frac{1}{2} T_1^2 + T_1 T_2 + \frac{1}{2} T_2^2 + \dots + \frac{1}{6} T_1^3 + \dots) |\Phi_0\rangle \quad (5)$$

Operatory T_n ze sobą komutują, gdyż zbudowane są z par operatorów kreacji w sensie cząstkowo-dziurowym. Otrzymane rozwinięcie klasterowe jest rozwinięciem funkcji Ψ_0 na konfiguracje wzbudzone względem Φ_0 (wraz z Φ_0).

Jeśli długość rozwinięcia operatora klasterowego jest równa liczbie elektronów w rozważanym układzie mamy wtedy do czynienia z wariantem nazywanym pełną metodą sprzężonych klasterów (*FCC – Full CC*). Metoda taka daje dokładną wartość energii korelacji (identyczną z wartością energii uzyskaną za pomocą metody

pełnego mieszania konfiguracji, tj. *Full Configuration Interaction – FCI*) w danej bazie funkcyjnej.

Jednak uwzględnienie w rozwinięciu operatora klasterowego T wzbudzeń o wysokiej krotności sprawia, że zaprogramowanie takich wariantów jest wyjątkowo trudne i pracochłonne. Kosztowne jest również wykonywanie obliczeń takim programem, charakteryzuje je bowiem wysoka zależność czasu obliczeń od rozmiaru bazy funkcyjnej.

Tak więc w praktyce zmuszeni jesteśmy do wprowadzania ograniczenia na sumę po operatorach klasterowych i wówczas mówimy o modelach przybliżonych, w których operator klasterowy T definiujemy:

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_n \quad n < N \quad (6)$$

czyli ograniczamy ten operator do wzbudzeń określonego typu. W związku z tym mamy przykładowo model CCD [32, 33], w którym $T = T_2$, CCSD [34–38] gdzie $T = T_1 + T_2$, CCSDT [39–41] z $T = T_1 + T_2 + T_3$, CCSDTQ [42, 43] w którym $T = T_1 + T_2 + T_3 + T_4$, czy też CCSDTQP [44] z $T = T_1 + T_2 + T_3 + T_4 + T_5$.

Znane są również przybliżone warianty iteracyjne, w których konstruuje się i rozwiązuje równania na wszystkie amplitudy klasterowe wynikające z rozważanego modelu, przy czym w odniesieniu do operatora klasterowego odnoszącego się do wzbudzeń o najwyższej krotności, rozważa się tylko część wyrazów wynikających z rozwinięcia eksponencjalnego. Kryterium wyboru stanowi albo rząd rachunku perturbacyjnego albo też rząd procedury obliczeniowej. Znanych jest szereg tego typu metod, które ogólnie oznaczają się jako $CCT_1 \dots T_n - m$ (gdzie $m=1, 2, 3$), czyli przykładowo CCSDT–1 [45], CCSDT–2 [46], CCSDT–3 [46], CCSDTQ–1 [47], CCSDTQ–2, CCSDTQ–3. Ich nieiteracyjne warianty to CCSD(T) [48] czy też CCSD[T] [49, 50], a także analogiczne przybliżenia dla operatora T_4 [51] czy też T_5 [52], w których to rozwiązujemy równania $CCT_1 \dots T_{n-1}$ a następnie na bazie uzbieżnionych amplitud $T_1 \dots T_{n-1}$ konstruujemy (w jednej iteracji) operator T_n i uzyskujemy poprawki do energii w połączeniu z energią uzyskaną z modelu $CCT_1 \dots T_{n-1}$.

Oddzielna linia tematyczna to rozwijanie niestandardowych wariantów metody CC, jak np. związanych z włączaniem czynnika renormalizacyjnego do poprawek nieiteracyjnych [53–56], albo też opartych na połączeniu prawie liniowej metody CC (AL-CC) [57] z zewnątrznie korygowanymi modelami CC (externally corrected) [58–69], czy też związanych ze sfaktoryzowaną postacią operatorów wyższego

rzędu, oznaczanych akronimami: CCSDT(Q_f) [70,71] i CCSDTQ(P_f) [72] oraz wiele innych.

2.1 Wyrażenie na energię i amplitudy w metodzie sprzężonych klasterów

Wprowadzając rozwinięcie klasterowe do równania Schrödingera otrzymujemy:

$$H_N e^T |\Phi_0\rangle = \Delta E_0 e^T |\Phi_0\rangle \quad (7)$$

gdzie $H_N = H - \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = H - E_{HF}$ to hamiltonian w porządku normalnym, zaś $\Delta E_0 = E_0 - E_{HF}$ to tzw. *energia korelacji elektronowej*.

Hamiltonian układu zapisujemy zwykle jako sumę części niezaburzonej (H_N^0) i operatora zaburzenia. W tym ostatnim możemy wyróżnić część jednoelektronową (F_N) oraz dwuelektronową (W_N), czyli:

$$\begin{aligned} H_N &= H_N^0 + F_N + W_N \\ &= \sum_r \epsilon_r \{r^\dagger r\} + \sum_{rs} f_s^r \{r^\dagger s\} + \frac{1}{4} \sum_{rstu} \langle rs || tu \rangle \{r^\dagger s^\dagger ut\} \end{aligned} \quad (8)$$

gdzie $\{\dots\}$ oznacza, iż operatory wewnątrz nawiasu są zapisane w porządku normalnym, a sumowanie po r, s, \dots przebiega po całym zakresie poziomów jednoelektronowych. Wyrażenie $\langle rs || tu \rangle$ reprezentuje antysymetryzowaną całkę dwuelektronową:

$$\langle rs || tu \rangle = \langle rs | tu \rangle - \langle rs | ut \rangle \quad (9)$$

a $\langle rs | tu \rangle$ definiujemy następująco:

$$\langle rs | tu \rangle = \int \int \varphi_r^*(1) \varphi_s^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_t(1) \varphi_u(2) dv_1 dv_2 \quad (10)$$

Mnożąc równanie (7) przez e^{-T} otrzymujemy równanie postaci:

$$e^{-T} H_N e^T |\Phi_0\rangle = \Delta E_0 |\Phi_0\rangle \quad (11)$$

Dokonując rzutowania tego równania na wektor Φ_0 otrzymujemy wyrażenie na energię korelacji:

$$\langle \Phi_0 | e^{-T} H_N e^T | \Phi_0 \rangle = \Delta E_0 \quad (12)$$

gdzie $e^{-T}H_N e^T = (H_N e^T)_c$ to tzw. operator Hamiltona transformowany przez podobieństwo, \bar{H}_N , W związku z tym wyrażenie na energię korelacji elektronowej możemy zapisać następująco:

$$\Delta E = \langle \Phi_0 | (H_N e^T)_c | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \bar{H}_N | \Phi_0 \rangle \quad (13)$$

gdzie indeks c (ang. *connected*) oznacza pozostawienie w wyrażeniach tylko wyrazów spójnych, co zapewnia wymiarową ekstensywność metody.

Równania na amplitudy klasterowe otrzymujemy poprzez rzutowanie równania Schrödingera (11) na konfiguracje wzbudzone $\Phi_{ij\dots}^{ab\dots}$ względem Φ_0 :

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | e^{-T} H_N e^T | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (14)$$

czyli równoważnie:

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | (H_N e^T)_c | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | \bar{H}_N | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (15)$$

W modelu CCSD wyrażenia na amplitudy przedstawiają się następująco:

$$\begin{aligned} \left\langle \Phi_i^a \left| \left(H \left(1 + T_1 + T_2 + \frac{T_1^2}{2} + T_1 T_2 + \frac{T_1^3}{6} \right) \right)_c \right| \Phi_0 \right\rangle &= 0 \\ \left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| \left(H \left(1 + T_1 + T_2 + \frac{T_1^2}{2} + T_1 T_2 + \frac{T_2^2}{2} + \frac{T_1^3}{6} + \frac{T_1^2 T_2}{2} + \frac{T_1^4}{24} \right) \right)_c \right| \Phi_0 \right\rangle &= 0 \end{aligned}$$

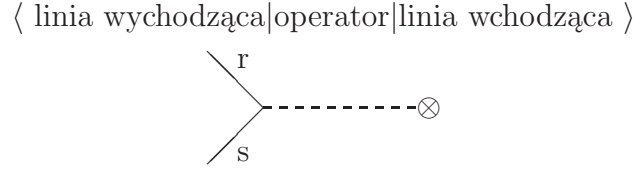
a w modelu CCSDT przybierają postać:

$$\begin{aligned} \left\langle \Phi_i^a \left| \left(H \left(1 + T_1 + T_2 + T_3 + \frac{T_1^2}{2} + T_1 T_2 + \frac{T_1^3}{6} \right) \right)_c \right| \Phi_0 \right\rangle &= 0 \\ \left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| \left(H \left(1 + T_1 + T_2 + T_3 + \frac{T_1^2}{2} + T_1 T_2 + T_1 T_3 + \frac{T_2^2}{2} + \frac{T_1^3}{6} + \frac{T_1^2 T_2}{2} + \frac{T_1^4}{24} \right) \right)_c \right| \Phi_0 \right\rangle &= 0 \\ \left\langle \Phi_{ijk}^{abc} \left| \left(H \left(T_2 + T_3 + T_1 T_2 + T_1 T_3 + \frac{T_2^2}{2} + T_2 T_3 + \frac{T_1^2 T_2}{2} + \frac{T_1^2 T_3}{2} + \frac{T_1 T_2^2}{2} + \frac{T_1^3 T_2}{6} \right) \right)_c \right| \Phi_0 \right\rangle &= 0 \end{aligned}$$

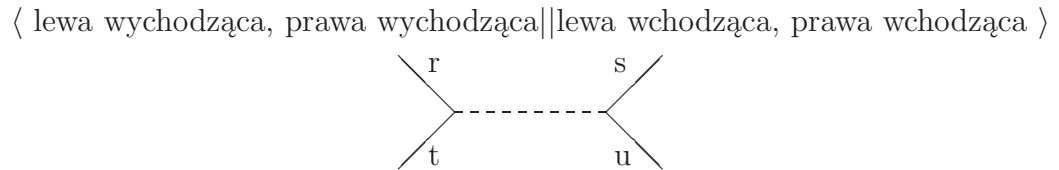
2.2 Formalizm diagramatyczny

Poniżej przedstawiono podstawy formalizmu diagramatycznego [29, 30, 73], wykorzystanego przy wyprowadzaniu odpowiednich równań dla nowo opracowanych metod, będących treścią niniejszej pracy doktorskiej. Jest to najdogodniejszy sposób wyprowadzania równań bazujących na metodzie sprzężonych klasterów.

- Każdej całce przypisujemy poziomą linię przerywaną zwaną wertecksem. Całkom jednoelektronowym przypisujemy werteks zakończony \otimes , z którym związane są dwie linie:



natomiast z całkami dwuelektronowymi związane są cztery linie:



- Operatorom dziurowym odpowiadają strzałki skierowane w dół, a operatorom cząstkowym strzałki skierowane do góry.
- Operatorom kreacji przypisujemy linie nad wertecksem a operatorom anihilacji przypisujemy linie pod wertecksem.
- Liczba linii wchodzących do werteksu jest równa liczbie linii wychodzących z werteksu.
- Sumowanie odbywa się po wskaźnikach w odpowiednich przedziałach zmienności.
- Każdej kontrakcji odpowiada w diagramie połączenie linii.
- Konwencja indeksowa:

r, s, t, u, \dots – wskaźniki przebiegające poziomo dowolne;

i, j, k, l, \dots – wskaźniki przebiegające poziomo dziurowe;

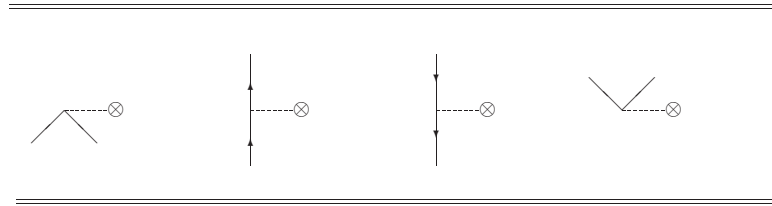
a, b, c, d, \dots – wskaźniki przebiegające poziomo cząstkowe.

- Znak w diagramie określa się jako $(-1)^{h+l}$, gdzie: h to liczba linii dziurowych (ang. *holes*), tzn. linii biegnących w dół lub linii łączących końce tych samych werteksów; l to liczba zamkniętych pętli (ang. *loops*).

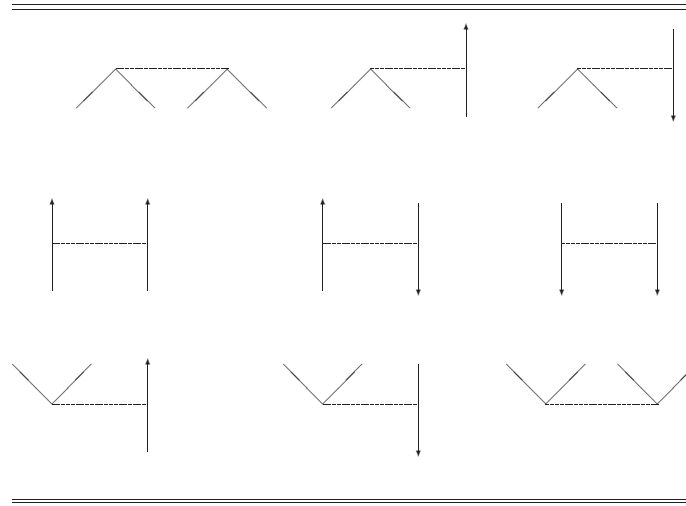
Diagramom antysymetryzowanym przyporządkowuje się czynnik $(\frac{1}{2})^m$, gdzie m jest liczbą par linii równoważnych. Przez parę linii równoważnych rozumie się dwie linie, które wchodzą i wychodzą z tego samego wierzchołka i biegną w tym samym kierunku. Ponadto, aby zachować pełną antysymetryczność amplitud należy wyrażenia algebraiczne, przypisane odpowiednim diagramom antysymetryzowanym, poprzedzić operatorem permutacji, który permutuje nierównoważne linie otwarte na wszystkie możliwe sposoby, $\sum_P (-1)^P P$.

Jeżeli każdemu wierzchołkowi przypisujemy całkę antysymetryzowaną to rozważamy wtedy tylko takie diagramy, których nie można otrzymać wzajemnie z siebie przez zamianę linii wchodzących lub wychodzących z tego samego wierzchołka (jednego lub kilku). Mamy wtedy do czynienia z diagramami antysymetryzowanymi. W momencie kiedy zamiana linii wchodzących lub wychodzących z wierzchołka daje nowy diagram to rozważamy wtedy tzw. diagramy Goldstone'a. Formalizm diagramów Goldstone'a stosujemy dla ujęcia orbitalowego, i wysumowanie po spinie prowadzi do czynnika 2^l , gdzie l oznacza liczbę pętli w diagramie. Ponadto diagramom o pionowej osi symetrii odpowiada współczynnik $\frac{1}{2}$.

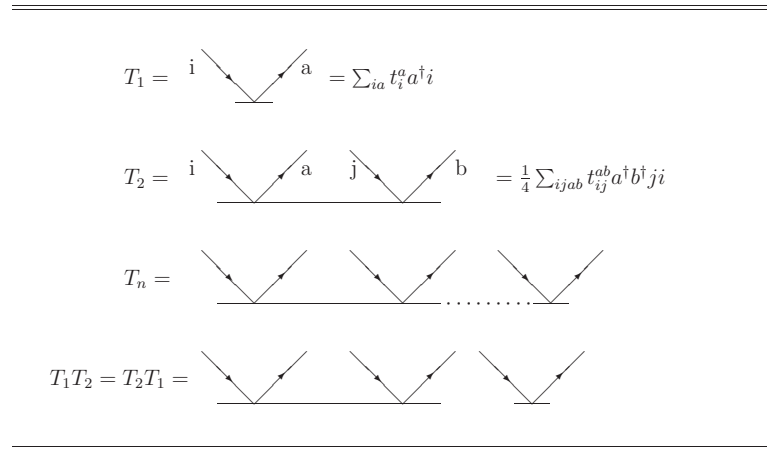
Na poniższych rysunkach zaprezentowano możliwe formy diagramatyczne antysymetryzowanych całek jedno- i dwu-elektronowych oraz amplitud klasterowych T zdefiniowanych w poprzednich podrozdziałach.



Rysunek 1: Diagramatyczna postać całek jednoelektronowych.

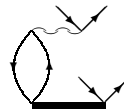


Rysunek 2: Diagramatyczna postać antysymetryzowanych całek dwuelektronowych.

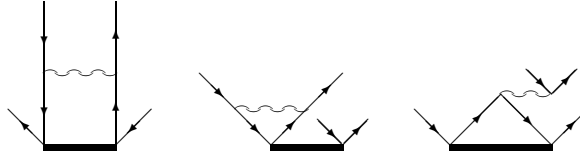


Rysunek 3: Diagramatyczna postać amplitud klasterowych T .

Na bazie powyższych danych możemy wygenerować diagramy Goldstone'a, np. dla antysymetryzowanego wkładu do równania na T_2 postaci:



w formalizmie Goldstone'a odpowiadają jeszcze dodatkowo trzy diagramy:



Omawiając poszczególne warianty zaimplementowanych metod dobrze jest odwołać się do pojęcia *rzędu procedury obliczeniowej*, nazywanym także *skalowalnością*. Informuje on jak zmienia się czas (=koszt) obliczeń w zależności od rozmiaru badanego układu i wyrażany jest wielkością n^k , gdzie k jest liczbą wszystkich linii w diagramie, a n jest rozmiarem bazy funkcyjnej. Zatem przechodząc od monomeru do dimeru zwiększamy n dwukrotnie (wzrasta dwukrotnie liczba orbitali zajętych i wirtualnych) wobec czego czas obliczeń wzrośnie $2^k (= \frac{(2n)^k}{n^k})$ razy. Rząd ten określamy dla każdego z diagramów występujących w równaniach danej metody i ten, któremu odpowiada najwyższa wartość k staje się rzędem procedury całej metody. Jeżeli przechodzimy do większej bazy, przy tej samej liczbie elektronów w układzie, musimy posłużyć się bardziej precyzyjnym wyrażeniem: $n_o^h n_v^p$, gdzie h - liczba linii dziurowych, p - liczba linii cząstkowych w diagramie, a n_o oznacza liczbę orbitali zajętych (zdefiniowaną przez liczbę elektronów) natomiast n_v - liczbę orbitali wirtualnych.

Tablica 1: Rzędy procedur obliczeniowych dla przykładowych wariantów iteracyjnych i nieiteracyjnych metody CC.

metoda	skalowanie
CCSD	n^6
CCSDT	n^8
CCSDTQ	n^{10}
CCSDTQP	n^{12}
CCSDT-1	n^7
CCSDTQ-1	n^9
CCSDTQP-1	n^{11}
CCSD(T)	n^7 ^{a)}
CCSDT(Q)	n^9 ^{a)}
CCSDTQ(P)	n^{11} ^{a)}

^{a)} pojedyncza iteracja.

3 Elektronowe stany wzbudzone i zjonizowane w oparciu o metodę sprzężonych klasterów

Metoda sprzężonych klasterów pozwala uzyskać poprawkę korelacyjną do energii stanu podstawowego. Aby uzyskać energie stanów wzbudzonych lub zjonizowanych (dodatkowo lub ujemnie) należy skorzystać z metody równań ruchu [16, 74–79].

3.1 Metoda równań ruchu

Funkcja falowa Ψ_k stanów wzbudzonych (zjonizowanych, podwójnie zjonizowanych, etc.) w metodzie równań ruchu [74] jest parametryzowana przez działanie liniowego operatora R na funkcję stanu podstawowego:

$$|\Psi_k\rangle = R(k) |\Psi_0\rangle \quad k = 1, 2, \dots \quad (16)$$

$$R(k) = r_0(k) + R_1(k) + R_2(k) + R_3(k) + \dots \quad (17)$$

gdzie r_0 jest stałą, która w przypadku energii wzbudzeń o symetrii innej niż symetria stanu podstawowego oraz dla energii jonizacji i powinowactw elektronowych, etc. jest równa zero. Operator R można dla poszczególnych przypadków zdefiniować za pomocą operatorów kreacji-anihilacji następująco:

- energie wzbudzeń (*Excitation Energies* – EE [16–18, 76, 77, 79–81])

$$\begin{aligned} R^{EE}(k) = & r_0(k) + \sum_a \sum_i r_i^a(k) a^\dagger_i + \frac{1}{4} \sum_{ab} \sum_{ij} r_{ij}^{ab}(k) a^\dagger_i b^\dagger_j + \\ & + \frac{1}{36} \sum_{abc} \sum_{ijl} r_{ijl}^{abc}(k) a^\dagger_i b^\dagger_j c^\dagger_l + \dots \end{aligned} \quad (18)$$

- potencjał jonizacji (*Ionization Potential* – IP [18, 27, 82–87])

$$\begin{aligned} R^{IP}(k) = & \sum_i r_i(k) i + \frac{1}{2} \sum_a \sum_{ij} r_{ij}^a(k) a^\dagger_j i + \\ & + \frac{1}{12} \sum_{ab} \sum_{ijl} r_{ijl}^{ab}(k) a^\dagger_i b^\dagger_j l + \dots \end{aligned} \quad (19)$$

- powinowactwo elektronowe (*Electron Affinity* – EA [78, 87–90])

$$\begin{aligned} R^{EA}(k) = & \sum_a r^a(k) a^\dagger + \frac{1}{2} \sum_{ab} \sum_i r_i^{ab}(k) a^\dagger_i b^\dagger_i + \\ & + \frac{1}{12} \sum_{abc} \sum_{ij} r_{ij}^{abc}(k) a^\dagger_i b^\dagger_j c^\dagger_j + \dots \end{aligned} \quad (20)$$

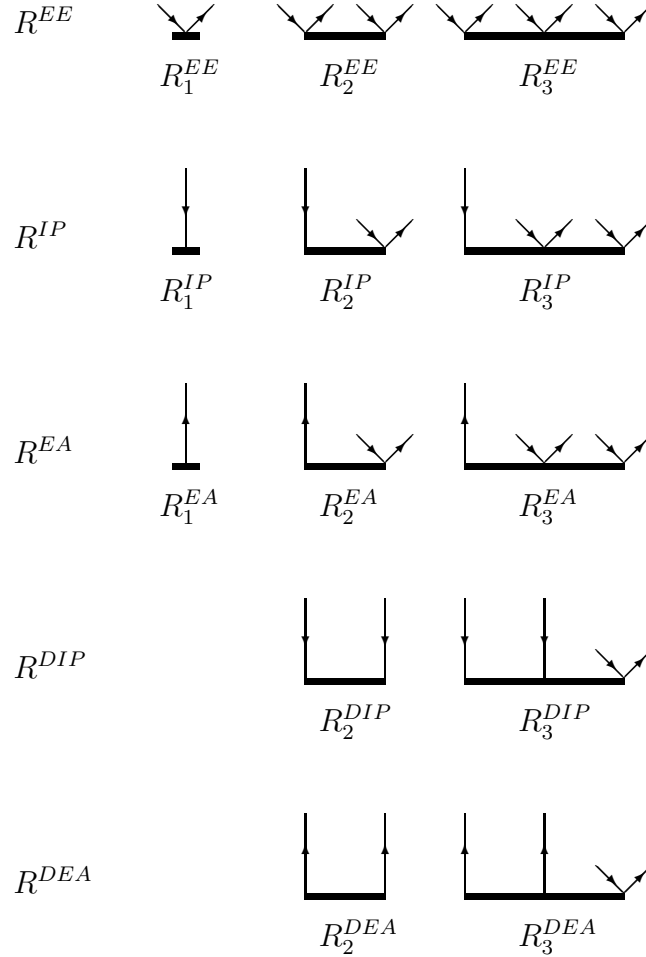
- podwójny potencjał jonizacji (*Double Ionization Potential* – *DIP* [2])

$$R^{DIP}(k) = \frac{1}{2} \sum_{ij} r_{ij}(k) ji + \frac{1}{6} \sum_a \sum_{ijl} r_{ijl}^a(k) a^\dagger l ji + \dots \quad (21)$$

- podwójne powinowactwo elektronowe (*Double Electron Affinity* – *DEA* [1])

$$R^{DEA}(k) = \frac{1}{2} \sum_{ab} r^{ab}(k) a^\dagger b^\dagger + \frac{1}{6} \sum_{abc} \sum_i r_i^{abc}(k) a^\dagger b^\dagger c^\dagger i + \dots \quad (22)$$

Postać diagramatyczna powyższych operatorów została zaprezentowana na Rys. 4.



Rysunek 4: Diagramatyczna reprezentacja amplitud operatora R .

Wstawiając funkcję falową $|\Psi_k\rangle$ do równania Schrödingera dla stanu wzbudzonego lub zjonizowanego ($H_N |\Psi_k\rangle = \Delta E_k |\Psi_k\rangle$) otrzymujemy:

$$H_N R(k) |\Psi_0\rangle = \Delta E_k R(k) |\Psi_0\rangle \quad (23)$$

natomiast mnożąc lewostronnie równanie Schrödingera dla stanu podstawowego $H_N |\Psi_0\rangle = \Delta E_0 |\Psi_0\rangle$ przez $R(k)$ otrzymujemy:

$$R(k) H_N |\Psi_0\rangle = \Delta E_0 R(k) |\Psi_0\rangle \quad (24)$$

Następnie odejmując je od równania (23) otrzymujemy równanie ruchu:

$$\left[H_N, R(k) \right] |\Psi_0\rangle = \omega_k R(k) |\Psi_0\rangle \quad (25)$$

gdzie $\omega_k = \Delta E_k - \Delta E_0$ jest efektem energetycznym rozważanego procesu.

3.2 Metoda równań ruchu w połączeniu z metodą sprzężonych klasterów

Standardem w tego typu obliczeniach jest wariant odpowiadający metodzie EE-EOM-CCSD [16, 76–78, 91], polegający na uwzględnieniu w definicji operatorów R i T tylko wzbudzeń pojedynczych (T_1, R_1) i podwójnych (T_2, R_2). Istnieje także grupa metod przybliżonych (iteracyjnych jak i nieiteracyjnych), włączających w sposób niekompletny spójne wzbudzenia potrójne, czyli operatory: T_3 i R_3 , m.in. metody: EE-EOM-CCSDT-1, EE-EOM-CCSDT-3, EE-EOM-CCSD(T), EE-EOM-CCSD(\tilde{T}) oraz EE-EOM-CCSD(T') [82, 92–94]. Ponadto istnieje metoda EE-EOM-CCSDT włączająca wzbudzenia potrójne w sposób kompletny [17, 18, 80, 81].

Zakładając, że funkcja falowa stanu podstawowego zdefiniowana jest poprzez rozwinięcie klasterowe $|\Psi_0\rangle = e^T |\Phi_0\rangle$ można zapisać:

$$\left[H_N, R(k) \right] e^T |\Phi_0\rangle = \omega_k R(k) e^T |\Phi_0\rangle \quad (26)$$

Mnożąc powyższe równanie lewostronnie przez e^{-T} i korzystając z faktu, że operatory T oraz R komutują otrzymujemy następujące wyrażenie:

$$\left[\bar{H}_N, R(k) \right] |\Phi_0\rangle = \omega_k R(k) |\Phi_0\rangle \quad (27)$$

gdzie:

$$\bar{H}_N = e^{-T} H_N e^T = \left(\bar{H}_N e^T \right)_c \quad (28)$$

jest hamiltonianem transformowanym przez podobieństwo, którego n -ciałowe elementy oznaczamy jako I_k^n (patrz Rys. 5-7). Jako że \bar{H}_N zawiera także diagramy zamknięte ($= \Delta E_0$), które są eliminowane przez komutator, można pozbyć się komutatora poprzez wprowadzenie oznaczenia $\bar{H}_{N,o}$ dla diagramów otwartych:

$$\bar{H}_{N,o} R(k) |\Phi_0\rangle = \omega_k R(k) |\Phi_0\rangle \quad (29)$$

Zapisując w formie macierzowej:

$$\bar{\mathbf{H}} \mathbf{R} = \omega \mathbf{R} \quad (30)$$

gdzie $\bar{\mathbf{H}}$ reprezentuje macierz operatora $\bar{H}_{N,o}$ (oznaczanego dalej jako \bar{H}) w podprzestrzeni konfiguracyjnej – w przypadku modelu CCSDT – wzbudzeń pojedynczych, podwójnych i potrójnych:

$$\bar{\mathbf{H}} = \begin{bmatrix} \langle S|\bar{H}|S\rangle & \langle S|\bar{H}|D\rangle & \langle S|\bar{H}|T\rangle \\ \langle D|\bar{H}|S\rangle & \langle D|\bar{H}|D\rangle & \langle D|\bar{H}|T\rangle \\ \langle T|\bar{H}|S\rangle & \langle T|\bar{H}|D\rangle & \langle T|\bar{H}|T\rangle \end{bmatrix}, S = \Phi_i^a, D = \Phi_{ij}^{ab}, T = \Phi_{ijl}^{abc} \quad (31)$$

Dla przypadku modelu CCSD zostają jedynie wzbudzenia pojedyncze i podwójne:

$$\bar{\mathbf{H}} = \begin{bmatrix} \langle S|\bar{H}|S\rangle & \langle S|\bar{H}|D\rangle \\ \langle D|\bar{H}|S\rangle & \langle D|\bar{H}|D\rangle \end{bmatrix}, S = \Phi_i^a, D = \Phi_{ij}^{ab}, \quad (32)$$

W przypadku obliczeń DIP lub DEA w modelu CCSDT macierz $\bar{\mathbf{H}}$ przyjmuje postać:

$$\bar{\mathbf{H}} = \begin{bmatrix} \langle D|\bar{H}|D\rangle & \langle D|\bar{H}|T\rangle \\ \langle T|\bar{H}|D\rangle & \langle T|\bar{H}|T\rangle \end{bmatrix} \quad (33)$$

natomiast w modelu CCSD:

$$\bar{\mathbf{H}} = \begin{bmatrix} \langle D|\bar{H}|D\rangle \end{bmatrix} \quad (34)$$

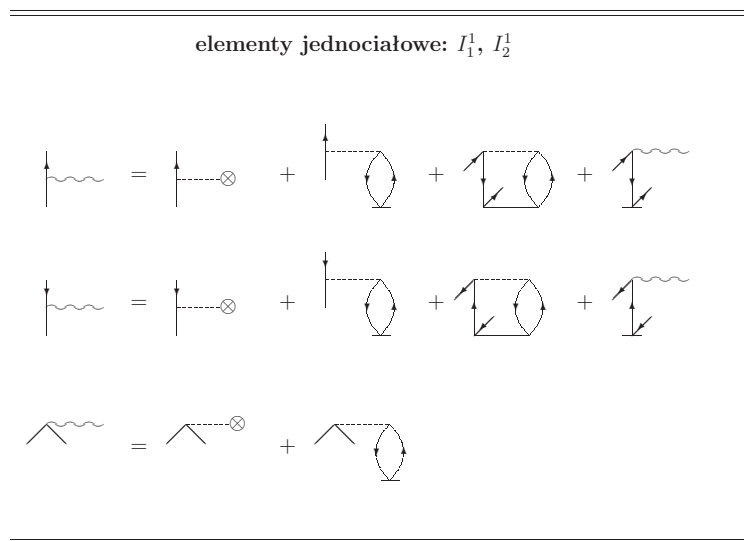
gdzie dla DIP:

$$D = \Phi_{ij}, T = \Phi_{ijl}^a \quad (35)$$

natomiast dla DEA:

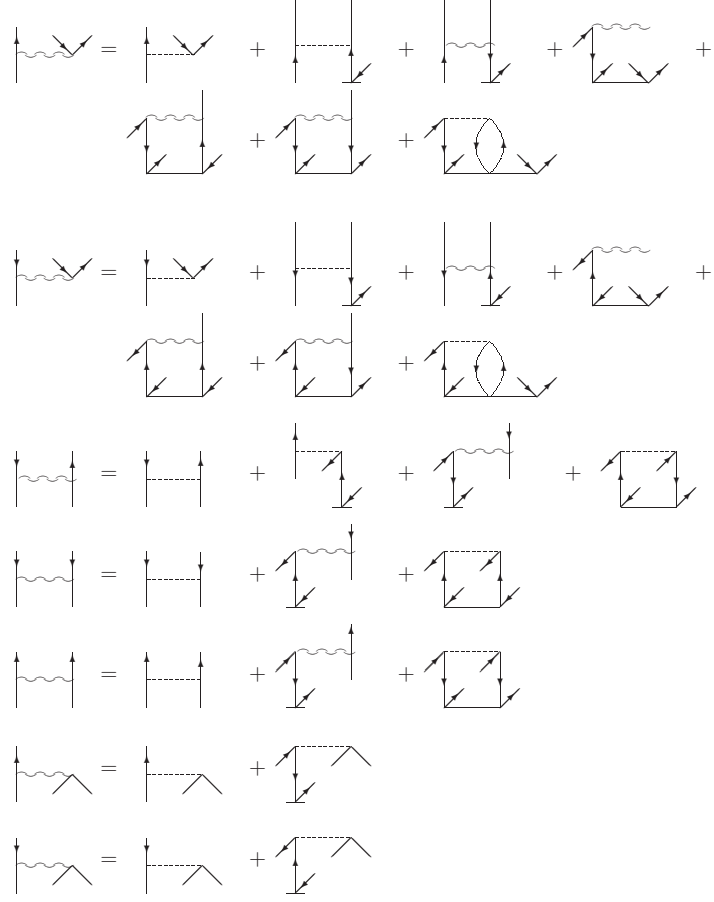
$$D = \Phi^{ab}, T = \Phi_i^{abc} \quad (36)$$

Jako że macierz $\bar{\mathbf{H}}$ nie jest hermitowska posiada różne lewe (\mathbf{L}) i prawe (\mathbf{R}) wektory własne odpowiadające tym samym wartościom własnym. Obydwa wektory potrzebne są do konstrukcji macierzy gęstości, nie są jednak konieczne do wyznaczenia energii wzbudzeń czy jonizacji.

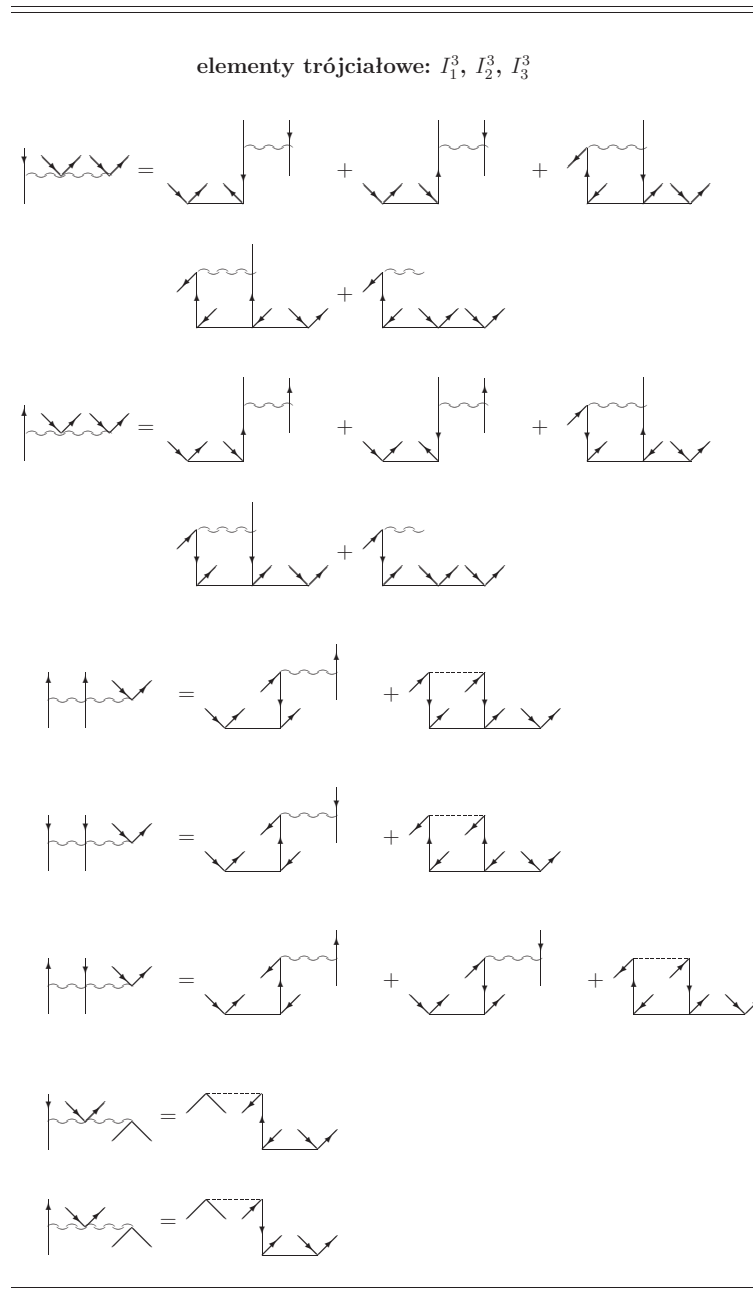


Rysunek 5: Jednociłowe składowe hamiltonianu transformowanego w ujęciu diagramów antysymetryzowanych.

elementy dwuciałowe: I_1^2, I_2^2, I_3^2



Rysunek 6: Dwuciałowe składowe hamiltonianu transformowanego w ujęciu diagramów antysymetryzowanych.



Rysunek 7: Trójciałowe składowe hamiltonianu transformowanego w ujęciu diagramów antysymetryzowanych.

3.3 Warianty metod DIP-EOM-CC i DEA-EOM-CC

Standardowe warianty metody DIP-EOM-CC [2, 15, 95–97] i DEA-EOM-CC [1, 15, 97] polegają na obliczaniu stanu podstawowego metodą CC, a następnie odpowiednio zjonizowanych stanów metodą EOM. Podczas tych obliczeń w rozwinięciach operatorów T oraz R uwzględnia się wzbudzenia do danego poziomu dla T i R . Oznacza to, że w przypadku DIP-EOM-CCSD oraz DEA-EOM-CCSD operatory ograniczone są do $T = T_1 + T_2$ i $R = R_2$, natomiast dla DIP-EOM-CCSDT oraz DEA-EOM-CCSDT do $T = T_1 + T_2 + T_3$ i $R = R_2 + R_3$. Najwolniejszym etapem tych obliczeń są obliczenia stanu podstawowego metodą CC, dla których rząd procedury obliczeniowej wynosi n^6 dla CCSD oraz n^8 dla CCSDT, podczas gdy skalowalność obliczeń EOM wynosi odpowiednio n^4 i n^6 .

W metodach hybrydowych, oznaczanych akronimami DIP-EOM-CCSDT' oraz DEA-EOM-CCSDT', stosuje się nieco inne podejście. Podczas obliczeń stanu podstawowego metodą CC uwzględnia się wzbudzenia niższego rzędu niż podczas późniejszych obliczeń metodą EOM ($T = T_1 + T_2$, $R = R_2 + R_3$). Zabieg ten pozwala uzyskać wyniki o jakości zbliżonej do pełnych metod DIP-EOM-CCSDT i DEA-EOM-CCSDT, jednakże o znacznie lepszej skalowalności (n^6 zarówno dla obliczeń stanu podstawowego jak i dla obliczeń stanów zjonizowanych dodatnio lub ujemnie, a w konsekwencji energii wzbudzeń). Lepsza skalowalność przekłada się bezpośrednio na skrócenie czasu obliczeń.

4 Nowe równania dla wysokospinowych składowych trypletów i kwintetów

Celem badań, wchodzących w zakres pracy doktorskiej jest wyprowadzenie równań, ich zaprogramowanie i zastosowanie w obliczeniach w nowych wariantach metody EOM-CC do opisu stanów wysokospinowych dla wybranych klas molekuł, a w szczególności generowanie poprawnych krzywych energii potencjalnej.

Główny nurt pracy związany jest z wyznaczaniem podwójnego powinowactwa elektronowego oraz podwójnego potencjału jonizacji przy użyciu metody EOM-CC, a następnie z wykorzystaniem tych danych do opisu stanów wzbudzonych w sytuacjach, kiedy wyznaczanie energii wzbudzeń metodą EE-EOM-CC jest utrudnione lub wręcz niemożliwe. Nowo opracowane metody są przeznaczone do badania stanów wysokospinowych (np. trypletów, kwintetów).

Najdogodniejszym sposobem wyprowadzania równań EOM-CC jest posłużenie się techniką diagramatyczną [29, 30, 73]. Wszystkie równania zamieszczone w niniejszej pracy zostały wyprowadzone właśnie przy jej użyciu, a ściślej rzecz ujmując przy użyciu formalizmu diagramów Goldstone’a.

Szczegółowy opis konstrukcji diagramów można znaleźć w pracach [29, 30, 73]. W tym miejscu warto przypomnieć, że elementy hamiltonianu transformowanego oznaczane są liniami falistymi, a całki - przerywanymi. Równania wyprowadzone przy użyciu tego formalizmu zostały bezpośrednio przełożone na kod programu komputerowego, bez konieczności posługiwania się równaniami zapisanymi przy użyciu formalizmu algebraicznego, ale równania algebraiczne są w tabelach również przedstawione.

Nowatorskość zaimplementowanych metod polega na sformułowaniu metod DIP-EOM-CC i DEA-EOM-CC w ujęciu Goldstone’a dla stanów wysokospinowych opartych na funkcji RHF. O ile najprostsze ujęcie metody EOM-CC, w ramach tzw. sformułowania bezspinowego (“spin-free”) i sumowania po orbitalach, dostarcza wyniki odnoszące się do stanów singletowych i bazuje na funkcji referencyjnej RHF, to jej rozszerzenie na stany trypletowe czy też kwintetowe wymaga uwzględnienia w obliczeniach wszystkich bloków spinowych, co w niektórych pakietach programów (np. ACES2) uzyskuje się w ramach obliczeń typu UHF, także dla układów zamkniętopowłokowych. Powoduje to znaczne wydłużenie czasu obliczeń i konieczność stworzenia bardziej rozbudowanego kodu komputerowego. W ramach tej pracy zapro-

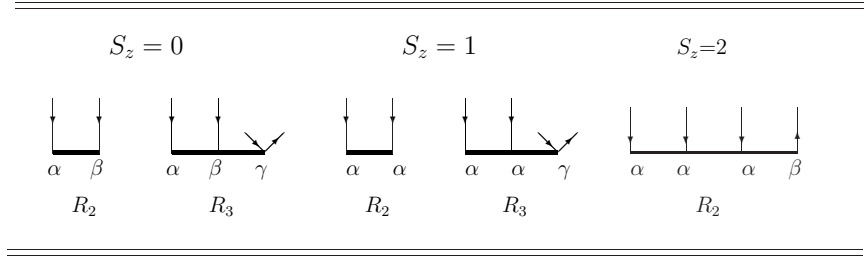
ponowano nowatorski sposób obliczania stanów wysokospinowych, np. trypletów czy kwintetów.

W ramach niniejszej dysertacji opracowano również nowe warianty metody EE-EOM-CC pozwalające na wyznaczanie energii wzbudzeń w oparciu o wysokospinową składową stanów trypletowych i kwintetowych na bazie funkcji RHF. Wyprowadzone po raz pierwszy w literaturze równania okazują się prostsze i łatwiejsze do rozwiązania niż podejście tradycyjne, tj. EE-EOM-CC UHF.

Wszystkie nowo zaimplementowane programy zostały opracowane na bazie pakietu ACES2 [98].

4.1 Metoda EOM-CCSDT dla stanów podwójnie dodatnio zjonizowanych

W niniejszym rozdziale przedstawiono równania DIP-EOM-CCSDT korzystając z amplitud R_n przedstawionych na Rys. 8.



Rysunek 8: Diagramatyczna postać amplitud R w metodzie DIP-EOM-CCSDT dla przypadków $S_z = 0$, $S_z = 1$ i $S_z = 2$; γ oznacza α i β .

Aby otrzymać wartości i wektory własne operatora \bar{H} zastosowano schemat uogólniający metodę Davidsona [99] na przypadek macierzy niehermitowskich [19]. Poszukując rozwiązań dla prawego wektora uogólnioną metodą Davidsona wymagana jest znajomość iloczynu macierzy DIP-EOM-CC i wektora \mathbf{R} , tj.:

$$\mathbf{R}' = \bar{\mathbf{H}}\mathbf{R} \quad (37)$$

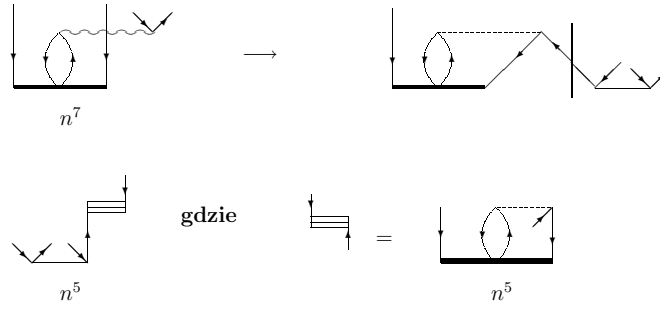
Aby uniknąć konstrukcji bardzo dużej macierzy $\bar{\mathbf{H}}$ otrzymujemy wektor \mathbf{R}' bezpo-

średnio poprzez działania na operatorach zgodnie z wyrażeniami:

$$r_{ij} = \langle \Phi_{ij} | \bar{H} R | \Phi_o \rangle \quad (38)$$

$$r_{ijk}^a = \langle \Phi_{ijk}^a | \bar{H} R | \Phi_o \rangle \quad (39)$$

gdzie R jest operatorem zdefiniowanym w równaniu (21). Diagramatyczna forma tych równań została przedstawiona na Rys. 9 (dla stanów singletowych), 11 (dla $S_z=1$) i 12 (dla $S_z=2$). Odpowiednie sformułowania algebraiczne zebrane zostały w Tab. 2 i 3 dla składowej stanów singletowych, Tab. 4 i 5 dla $S_z=1$, oraz Tab. 6 dla $S_z=2$. Zauważmy, że na Rys. 8 liniom w amplitudach R_2 i R_3 dla przypadku $S_z = 0$ został przypisany spin – po to aby zilustrować różnicę pomiędzy operatorami R_n odnoszącymi się do różnych wartości S_z . Jednakże równania przedstawione na Rys. 9 oraz w Tab. 2 i 3 zostały zapisane w formie bezspinowej i odnoszą się tylko do stanów singletowych. Bliższe szczegóły odnoszące się do równań dla singletów są zamieszczone w pracy [2]. Dla składowej spinu $S_z=1$ musimy uzyskać rozwiązania równań zarówno dla operatora R_2 jak i R_3 dla modelu CCSDT, podczas gdy dla kwintetów ($S_z=2$) tylko operatora R_3 .



Rysunek 10: Przykład faktoryzacji wkładu do równania na R_3 angażującego trójciałowy element hamiltonianu transformowanego w metodzie DIP-EOM-CCSDT.

Aby uniknąć wysokiego rzędu procedury obliczeniowej zastosowano schemat faktoryzacji, który eliminuje problematyczne wyrażenia (Rys. 10), tj. te angażujące elementy trójciałowe \bar{H} , bez utraty dokładności uzyskiwanych wyników [2]. Procedura faktoryzacji sprawia, że obliczenia elementów $\bar{H}R$ stają się znacznie bardziej wydajne a skalowalność metody DIP wynosi jedynie n^6 . Co więcej wariant przybliżony (DIP-EOM-CCSDT') zachowuje się tak samo jak jego rygorystyczny odpowiednik, ale z niższą skalowalnością.

Standardowe sformułowanie równań DIP-EOM-CCSDT odnosi się do sytuacji ze składową spinu S_z równą 0. Formalnie w ten sposób można otrzymać wszystkie stany spinowe: singlety, tryplety, kwintety i wyższe, ale w praktyce formuła przedstawiona w formie bezspinowej na Rys. 9 i w Tab. 2 otrzymana została poprzez całkowanie po spinach i odnosi się tylko do stanów singletowych.

Jak wspomniano wcześniej równania dotyczące stanów $S_z=1$ przedstawiono na Rys. 11 oraz w Tab. 4 i 5. Ich struktura jest podobna do struktury równań dla stanów singletowych (patrz Rys. 9 i [2]), ale istotną różnicę stanowi konieczność uwzględnienia amplitud R_3 dla dwóch przypadków spinowych: $r_{ijk}^{\alpha a}$ dla bloku $\alpha\alpha\alpha$ oraz $r_{ijk}^{\beta a}$ dla bloku $\alpha\alpha\beta$. Z drugiej strony równania dla składowej spinu $S_z=2$ ulegają znacznej redukcji, patrz Rys. 12 i Tab. 6.

Liczba diagramów w porównaniu z modelem dla stanów singletowych drastycznie maleje z 21 wkładów (Rys. 9) do zaledwie 4 (Rys. 12).

Tablica 2: Wyrażenia algebraiczne równań metody DIP-EOM-CCSDT w formalizmie Goldstone'a dla stanów singletowych (patrz wersja diagramatyczna Rys. 9).

Wyrażenie ^{a)}	
$(\bar{H}_N R)_{ij} =$	$P(i/j)[- \sum_m r_{im} I_j^m + \frac{1}{2} \sum_{mn} r_{mn} I_{ij}^{mn} - 2 \sum_{mne} r_{imn}^e I_{je}^{mn} + \sum_{mne} r_{imn}^e I_{ej}^{mn} + \sum_{mne} r_{mnj}^e I_{ie}^{mn} + \sum_{me} r_{ijm}^e I_e^m - \sum_{me} r_{imj}^e I_e^m]$
$(\bar{H}_N R)_{ijk}^a =$	$P(i/j)[- \sum_m r_{im} I_{jk}^{ma} + \frac{1}{2} \sum_e r_{ijk}^e I_e^a - \frac{1}{2} \sum_m r_{ijm}^a I_k^m - \sum_m r_{mjk}^a I_i^m + \frac{1}{2} \sum_{mn} r_{mnk}^a I_{ij}^{mn} + \sum_{mn} r_{imn}^a I_{jk}^{mn} - \sum_{me} r_{imk}^e I_{je}^{ma} - \frac{1}{2} \sum_{me} r_{ijm}^e I_{ke}^{ma} + \sum_{me} r_{ijm}^e I_{ek}^{ma} - \sum_{me} r_{imj}^e I_{ek}^{ma}] + F_{ijk}^a$
$F_{ijk}^{a\ b)} =$	$P(i/j)[\frac{1}{2} \sum_{mn} r_{mn} I_{ijk}^{mna} - 2 \sum_{mne} r_{imn}^e I_{jek}^{mna} + \sum_{mne} r_{imn}^e I_{ejk}^{mna} + \sum_{mne} r_{mnj}^e I_{iek}^{mna}]$
$F_{ijk}^{a\ c)} =$	$P(i/j)[\frac{1}{2} \sum_{ef} t_{ijk}^{efa} \chi_{ef} + \sum_e t_{jk}^{ea} \chi_{ie}]$

^{a)} $P(i/j)$ oznacza, że należy także uwzględnić składnik, w którym i zostało zamienione z j ; ponadto składowe hamiltonianu transformowanego $\bar{H}_N(I_{tu}^{rs\dots})$ są zdefiniowane na Rys. 5-7 oraz w pracach [83, 88] a wyrażenia pośrednie $\chi_{tu\dots}^{rs\dots}$ w Tab. 3.

^{b)} Wersja standardowa.

^{c)} Wersja sfaktoryzowana.

Tablica 3: Wyrażenia pośrednie do sfaktoryzowanych postaci równań w metodzie DIP-EOM-CCSDT dla stanów singletowych.

Wyrażenie	
$\chi_{ab} =$	$\sum_{mn} r_{mn} v_{ab}^{mn}$
$\chi_{ia} =$	$\sum_{mn} r_{mn} I_{ia}^{mn} - 2 \sum_{mne} r_{imn}^e v_{ae}^{mn} + \sum_{mne} r_{mni}^e v_{ae}^{mn} + \sum_{mne} r_{imn}^e v_{ea}^{mn}$

Tablica 4: Wyrażenia algebraiczne równań metody DIP-EOM-CCSDT w formalizmie Goldstone’a dla $S_z = 1$ (patrz wersja diagramatyczna Rys. 11).

Wyrażenie ^{a)}	
$(\bar{H}_N R)_{ij} =$	$P(i/j)[- \sum_m r_{im} I_j^m + \frac{1}{2} \sum_{mn} r_{mn} I_{ij}^{mn} - \sum_{mne} r'_{imn} {}^e I_{je}^{mn} + \sum_{mne} r_{imn} {}^e I_{ej}^{mn} + \sum_{mne} r_{mnj} {}^e I_{ie}^{mn} + \frac{1}{2} \sum_{me} r'_{ijm} {}^e I_e^m - \sum_{me} r_{imj} {}^e I_e^m]$
$(\bar{H}_N R)_{ijk}^a =$	$P^{\sigma b})[- \sum_m r_{im} I_{jk}^{ma} + \frac{1}{2} \sum_e r_{ijk} {}^e I_e^a - \frac{1}{2} \sum_m r_{ijm} {}^a I_k^m - \sum_m r_{mjk} {}^a I_i^m + \frac{1}{2} \sum_{mn} r_{mnk} {}^a I_{ij}^{mn} + \sum_{mn} r_{imn} {}^a I_{jk}^{mn} - \sum_{me} r_{imk} {}^e I_{je}^{ma} - \frac{1}{2} \sum_{me} r_{ijm} {}^e I_{ke}^{ma} + \frac{1}{2} \sum_{me} r'_{ijm} {}^e I_{ek}^{ma} - \sum_{me} r_{imj} {}^e I_{ek}^{ma}] + F_{ijk}^a$
$F_{ijk}^{\sigma a c)} =$	$P^{\sigma b})[\frac{1}{2} \sum_{mn} r_{mn} I_{ijk}^{mna} - \sum_{mne} r'_{imn} {}^e I_{jek}^{mna} + \sum_{mne} r_{imn} {}^e I_{ejk}^{mna} + \sum_{mne} r_{mnj} {}^e I_{iek}^{mna}]$
$F_{ijk}^{\sigma a d)} =$	$P^{\sigma b})[\frac{1}{2} \sum_{ef} t_{ijk}^{efa} \chi_{ef} + \sum_e t_{jk}^{ea} \chi_{ie}]$
$r'_{ijk}^a =$	$r_{ijk}^{\alpha a} + r_{ijk}^{\beta a}$

^{a)} $P(i/j)$ oznacza, że należy także uwzględnić składnik, w którym i zostało zamienione z j i podobnie dla $P(i/j/k)$; ponadto składowe hamiltonianu transformowanego $\bar{H}_N(I_{tu}^{rs\dots})$ są zdefiniowane na Rys. 5-7 a wyrażenia pośrednie $\chi_{tu}^{rs\dots}$ w Tab. 5.

^{b)} σ oznacza bloki spinowe: $\alpha(\equiv \alpha\alpha\alpha)$ albo $\beta(\equiv \alpha\alpha\beta)$; $P^\alpha = (i/j/k)$, $P^\beta = (i/j)$.

^{c)} Wersja standardowa.

^{d)} Wersja sfaktoryzowana.

Tablica 5: Wyrażenia pośrednie do sfaktoryzowanych postaci równań w metodzie DIP-EOM-CCSDT dla $S_z = 1$.

Wyrażenie	
$\chi_{ab} =$	$\sum_{mn} r_{mn} v_{ab}^{mn}$
$\chi_{ia} =$	$\sum_{mn} r_{mn} I_{ia}^{mn} - \sum_{mne} r'_{imn} {}^e v_{ae}^{mn} + \sum_{mne} r_{mni} {}^e v_{ae}^{mn} + \sum_{mne} r_{imn} {}^e v_{ea}^{mn}$

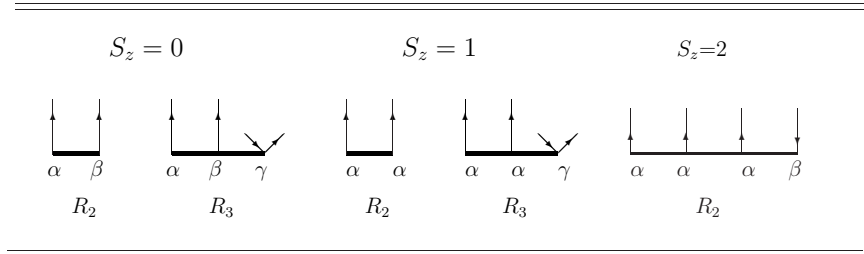
Tablica 6: Wyrażenia algebraiczne równań metody DIP-EOM-CCSDT w formalizmie Goldstone’a dla $S_z = 2$ (patrz wersja diagramatyczna Rys. 12).

Wyrażenie ^{a)}
$(\tilde{H}_N R)_{ijk}^a = P(i/jk)[- \sum_m r_{mjk}^a I_i^m + \sum_{mn} r_{imn}^a I_{jk}^{mn} - \sum_{em} r_{mjk}^e I_{ie}^{ma}] + \sum_e r_{ijk}^a I_e^a$

^{a)} $P(i/jk)$ oznacza, iż należy także uwzględnić dwa dodatkowe składniki, w których i zostało zamienione z j oraz k .

4.2 Metoda EOM-CCSDT dla stanów z dołączonymi dwoma elektronami

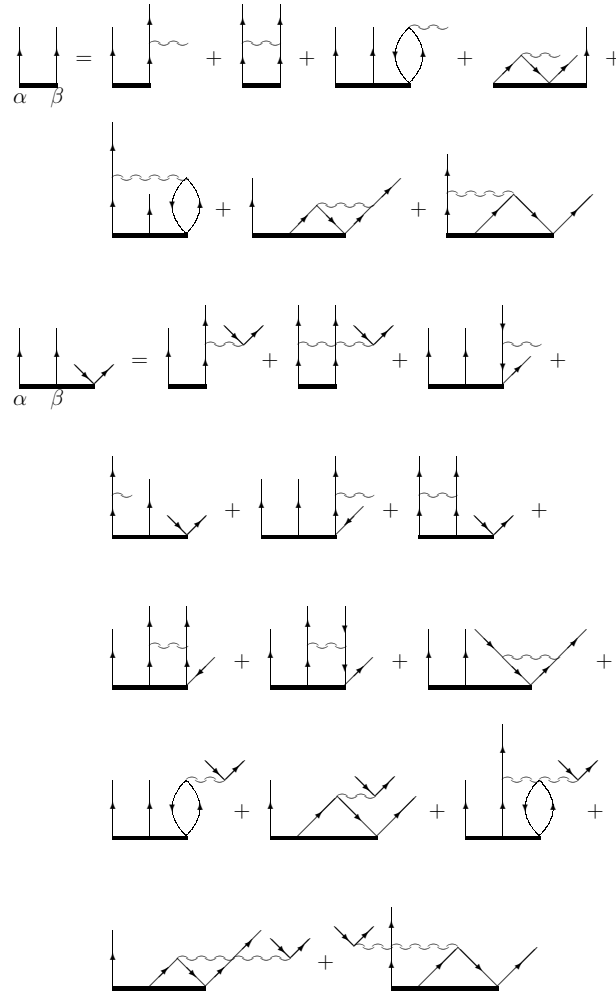
Równania na amplitudy R_n (Rys. 13) schematu DEA w formie diagramatycznej zaprezentowano na Rys. 14-16, a odpowiadające diagramom wyrażenia algebraiczne w Tab. 7-11.



Rysunek 13: Diagramatyczna postać amplitud R w metodzie DEA-EOM-CCSDT dla przypadków $S_z = 0$, $S_z = 1$ i $S_z = 2$; γ oznacza α i β .

Standardowe sformułowanie równań DEA-EOM-CCSDT przedstawiono na Rys. 14 oraz w Tab. 7-8 (patrz szczegóły praca [1]). Podobnie jak w przypadku metody DIP-EOM-CC równania zapisano w formie bezspinowej, po wysumowaniu po spinie stosownych składników, odnoszą się więc do stanów singletowych. Równania dotyczące stanów $S_z=1$ [100] przedstawiono na Rys. 15 oraz w Tab. 9 i 10. Ich struktura jest podobna do równań dla stanów singletowych, ale istotną różnicę stanowi konieczność uwzględnienia amplitud R_3 dla dwóch przypadków spinowych:

r_{α}^{abc} dla bloku $\alpha\alpha\alpha$ oraz r_{β}^{abc} dla bloku $\alpha\alpha\beta$, patrz Tab. 9. Równania dla składowej spinu $S_z=2$ [100] ulegają znacznej redukcji, patrz Rys. 16 i Tab. 11. Dla tego przypadku obserwujemy więc największy zysk, zarówno gdy chodzi o zaprogramowanie właściwych równań jak i o koszt wykonywanych obliczeń. Podobna sytuacja pojawiła się także w przypadku DIP-EOM-CCSDT. Liczba diagramów, w porównaniu z modelem dla stanów singletowych, maleje z 21 wkładów (Rys. 14) do 4 (Rys. 16).



Rysunek 14: Równania metody DEA-EOM-CCSDT dla stanów singletowych w formalizmie diagramów Goldstone'a (odpowiednie równania algebraiczne zamieszczono w Tab. 7).

Figure 1 consists of two parts, (a) and (b), showing Feynman diagrams for the two-loop calculation of the anomalous dimension of the operator O_2 .

Part (a) shows the calculation of the anomalous dimension of the operator O_2 . The first row shows the operator O_2 (a horizontal line with two vertical lines) and its decomposition into a sum of diagrams. The second row shows the diagrams for the anomalous dimension of O_2 , which are diagrams with two external legs and two internal loops.

Part (b) shows the calculation of the anomalous dimension of the operator O_2 . The first row shows the operator O_2 (a horizontal line with two vertical lines) and its decomposition into a sum of diagrams. The second row shows the diagrams for the anomalous dimension of O_2 , which are diagrams with two external legs and two internal loops.

Rysunek 15: Równania metody DEA-EOM-CCSDT dla $S_z = 1$ w formalizmie diagramów Goldstone’a (odpowiednie równania algebraiczne zamieszczono w Tab. 9).

The diagrammatic expansion of the propagator $G_{\alpha\beta}$ is shown. It starts with a single line from α to β . This is equal to the sum of several terms: a line from α to β with a wavy line on the right; a line from α to β with a wavy line on the left; a line from α to β with a wavy line in the middle; and a line from α to β with a wavy line on the right and a wavy line on the left.

Rysunek 16: Równania metody DEA-EOM-CCSDT' dla $S_z = 2$ w formalizmie diagramów Goldstone'a (odpowiednie równania algebraiczne zamieszczono w Tab. 10).

Tablica 7: Wyrażenia algebraiczne równań metody DEA-EOM-CCSDT w formalizmie Goldstone’a dla stanów singletowych (patrz wersja diagramatyczna Rys. 14).

Wyrażenie ^{a)}	
$(\bar{H}_N R)^{ab} =$	$P(a/b)[\sum_e r^{ae} I_e^b + \frac{1}{2} \sum_{ef} r^{ef} I_{ef}^{ab} + 2 \sum_{efm} r_m^{aef} I_{ef}^{bm} - \sum_{efm} r_m^{aef} I_{ef}^{mb} - \sum_{efm} r_m^{efb} I_{ef}^{am} + \sum_{em} r_m^{abe} I_e^m - \sum_{em} r_m^{aeb} I_e^m]$
$(\bar{H}_N R)^{abc}_i =$	$P(a/b)[\sum_e r^{ae} I_{ei}^{bc} + \frac{1}{2} \sum_e r^{abe}_i I_e^c - \frac{1}{2} \sum_m r_m^{abc} I_i^m + \sum_e r^{ebc}_i I_e^a + \frac{1}{2} \sum_{ef} r^{efc}_i I_{ef}^{ab} + \sum_{ef} r^{aef}_i I_{ef}^{bc} - \sum_{em} r_m^{aec} I_{ei}^{bm} - \frac{1}{2} \sum_{em} r_m^{abe} I_{ie}^{mc} + \sum_{em} r_m^{abe} I_{ei}^{mc} - \sum_{em} r_m^{aeb} I_{ei}^{mc}] + F_i^{abc}$
$F_i^{abc\ b)} =$	$P(a/b)[\frac{1}{2} \sum_{ef} r^{ef} I_{efi}^{abc} + 2 \sum_{efm} r_m^{aef} I_{efi}^{bmc} - \sum_{efm} r_m^{aef} I_{efi}^{mbc} - \sum_{efm} r_m^{efb} I_{efi}^{amc}]$
$F_i^{abc\ c)} =$	$P(a/b)[\frac{1}{2} \sum_{mn} t_{mni}^{abc} \chi^{mn} - \sum_m t_{mi}^{bc} \chi^{am}]$

^{a)} $P(a/b)$ oznacza, że należy także uwzględnić składnik, w którym a zostało zamienione z b ; ponadto składowe hamiltonianu transformowanego $\bar{H}_N(I_{tu}^{rs\dots})$ są zdefiniowane na Rys. 5-7 a wyrażenia pośrednie $\chi_{tu\dots}^{rs\dots}$ w Tab. 8.

^{b)} Wersja standardowa.

^{c)} Wersja sfaktoryzowana.

Tablica 8: Wyrażenia pośrednie (χ) do sfaktoryzowanych postaci równań w metodzie DEA-EOM-CCSDT dla stanów singletowych.

Wyrażenie	
$\chi^{ij} =$	$\sum_{ef} r^{ef} v_{ef}^{ij}$
$\chi^{ai} =$	$\sum_{ef} r^{ef} I_{ef}^{ai} + 2 \sum_{efm} r_m^{aef} v_{ef}^{im} - \sum_{efm} r_m^{efa} v_{ef}^{im} - \sum_{efm} r_m^{aef} v_{ef}^{mi}$

Tablica 9: Wyrażenia algebraiczne równań metody DEA-EOM-CCSDT w formalizmie Goldstone’a dla $S_z = 1$ (patrz wersja diagramatyczna Rys. 15).

	Wyrażenie ^{a)}
$(\bar{H}_N R)^{ab} =$	$P(a/b)[\sum_e r^{ae} I_e^b + \sum_{ef} \frac{1}{2} r^{ef} I_{ef}^{ab} + \sum_{efm} r'^{aef} I_{ef}^{bm} - \sum_{efm} r_{\alpha}^{aef} I_{ef}^{mb} - \sum_{efm} r_{\alpha}^{efb} I_{ef}^{am} + \frac{1}{2} \sum_{em} r'^{abe} I_e^m - \sum_{em} r_{\alpha}^{aeb} I_e^m]$
$(\bar{H}_N R)_{\sigma}^{abc} =$	$P_{\sigma}^{b)} [\sum_e r^{ae} I_{ei}^{bc} + \sum_e \frac{1}{2} r_{\sigma}^{abe} I_e^c - \sum_m \frac{1}{2} r_{\sigma}^{abc} I_m^i + \sum_e r_{\sigma}^{ebc} I_e^a + \sum_{ef} \frac{1}{2} r_{\sigma}^{efc} I_{ef}^{ab} + \sum_{ef} r_{\sigma}^{aef} I_{ef}^{bc} - \sum_{em} r_{\sigma}^{aec} I_m^{bm} - \sum_{em} \frac{1}{2} r_{\sigma}^{abe} I_{ie}^{mc} + \frac{1}{2} \sum_{em} r'^{abe} I_{ei}^{mc} - \sum_{em} r_{\alpha}^{aeb} I_{ei}^{mc}] + F_{\sigma}^{abc}$
$F_{\sigma}^{abc\ c)} =$	$P_{\sigma}^{b)} [\sum_{ef} \frac{1}{2} r^{ef} I_{efi}^{abc} + \sum_{efm} r'^{aef} I_{efi}^{bmc} - \sum_{efm} r_{\sigma}^{aef} I_{efi}^{mbc} - \sum_{efm} r_{\sigma}^{efb} I_{efi}^{amc}]$
$F_{\sigma}^{abc\ d)} =$	$P_{\sigma}^{b)} [\sum_{mn} \frac{1}{2} t_{mni}^{abc} \chi^{mn} - \sum_m t_{mi}^{bc} \chi_{\sigma}^{am}]$
$r'^{abc}_i =$	$r_{\alpha}^{abc}_i + r_{\beta}^{abc}_i$

^{a)} $P(a/b)$ oznacza, że należy także uwzględnić składnik, w którym a zostało zamienione z b i podobnie dla $P(a/b/c)$; ponadto składowe hamiltonianu transformowanego $\bar{H}_N(I_{tu}^{r\cdots})$ są zdefiniowane na Rys. 5-7 i w pracach [83, 88] a wyrażenia pośrednie $\chi_{t\cdots}^r$ w Tab. 10.

^{b)} σ oznacza bloki spinowe: $\alpha (\equiv \alpha\alpha\alpha)$ albo $\beta (\equiv \alpha\alpha\beta)$; $P_{\alpha} = (a/b/c)$, $P_{\beta} = (a/b)$.

^{c)} Wersja standardowa.

^{d)} Wersja sfaktoryzowana.

Tablica 10: Wyrażenia pośrednie (χ) do sfaktoryzowanych postaci równań w metodzie DEA-EOM-CCSDT dla $S_z = 1$.

	Wyrażenie
$\chi^{ij} =$	$\sum_{ef} r^{ef} v_{ef}^{ij}$
$\chi_{\sigma}^{ai} =$	$\sum_{ef} r^{ef} I_{ef}^{ai} + \sum_{efm} r'^{aef} v_{ef}^{im} - \sum_{efm} r_{\sigma}^{efa} v_{ef}^{im} - \sum_{efm} r_{\sigma}^{aef} v_{ef}^{mi}$

Tablica 11: Wyrażenia algebraiczne równań metody DEA-EOM-CCSDT w formalizmie Goldstone’a dla $S_z = 2$ (patrz wersja diagramatyczna Rys. 16).

Wyrażenie ^{a)}	
$\chi_\sigma^{ai} =$	$P(a/bc)[\sum_e r^{ebc}_i I_e^a + \sum_{ef} r^{aef}_i I_{ef}^{bc} - \sum_{em} r^{abc}_m I_{ei}^{am}] - \sum_m r^{abc}_m I_i^m]$

^{a)} $P(a/bc)$ oznacza, iż należy także uwzględnić dwa dodatkowe składniki, w których a zostało zamienione z b oraz c .

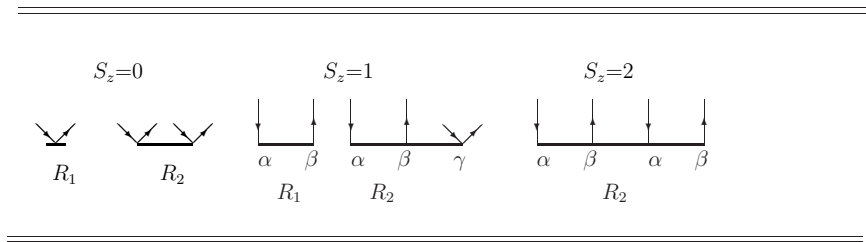
4.3 Metoda EOM-CC dla stanów wzbudzonych

Dla stanów singletowych (w sformułowaniu bezspinowym) operatory $R_n(k)$ przyjmują postać

$$R_1(k) = \sum_a^{n_v} \sum_i^{n_v} r_i^a(k) a^\dagger i \quad (40)$$

$$R_2(k) = \frac{1}{2} \sum_{ab}^{n_v} \sum_{ij}^{n_o} r_{ij}^{ab}(k) a^\dagger b^\dagger j i \quad (41)$$

W tym rozdziale rozróżniono α i β dla przypadków wysokospinowych korzystając z indeksów i, \dots, a, \dots dla spinu α oraz $\bar{i}, \dots, \bar{a}, \dots$ dla spinu β .



Rysunek 17: Diagramatyczna postać amplitud R w metodzie EE-EOM-CCSD dla przypadków: bezspinowego, $S_z = 1$ i $S_z = 2$; γ oznacza α i β .

Dla wysokospinowych stanów trypletowych definiujemy operatory $R_n(k)$ jako

(patrz Rys. 17):

$$R_1(k) = \sum_{\bar{a}}^{n_v} \sum_i^{n_o} r_i^{\bar{a}}(k) \bar{a}^\dagger i \quad (42)$$

$$R_2(k) = \frac{1}{2} \sum_{\bar{a}\bar{b}}^{n_v} \sum_{ij}^{n_o} r_{ij}^{\bar{a}\bar{b}}(k) \bar{a}^\dagger b^\dagger j i + \frac{1}{2} \sum_{\bar{a}\bar{b}}^{n_v} \sum_{i\bar{j}}^{n_o} r_{i\bar{j}}^{\bar{a}\bar{b}}(k) \bar{a}^\dagger \bar{b}^\dagger \bar{j} i \quad (43)$$

Ponieważ schemat EOM może być przedstawiony w sposób podobny do CI, można go sprowadzić do diagonalizacji macierzy $\bar{\mathbf{H}}$ w odpowiedniej podprzestrzeni konfiguracyjnej. Na poziomie $S_z = 1$ diagonalizowana macierz może być zapisana jako:

$$\bar{\mathbf{H}} = \begin{bmatrix} \langle S | \bar{H} | S \rangle & \langle S | \bar{H} | D \rangle \\ \langle D | \bar{H} | S \rangle & \langle D | \bar{H} | D \rangle \end{bmatrix}$$

gdzie $S \equiv \Phi_i^{\bar{a}}$, $D \equiv \Phi_{ij}^{\bar{a}\bar{b}}$ oraz $\Phi_{i\bar{j}}^{\bar{a}\bar{b}}$.

Dla stanów kwintetowych, $S_z = 2$, składnik $R_1(k)$ znika a $R_2(k)$ przybiera postać:

$$R_2(k) = \frac{1}{2} \sum_{\bar{a}\bar{b}}^{n_v} \sum_{ij}^{n_o} r_{ij}^{\bar{a}\bar{b}}(k) \bar{a}^\dagger \bar{b}^\dagger j i \quad (44)$$

Na Rys. 17 przedstawiono diagramatyczną postać operatora $R(k)$ dla różnych wartości S_z .

Analogiczna macierz dla stanów kwintetowych przybiera uproszczoną formę:

$$\bar{\mathbf{H}} = \begin{bmatrix} \langle D | \bar{H} | D \rangle \end{bmatrix}$$

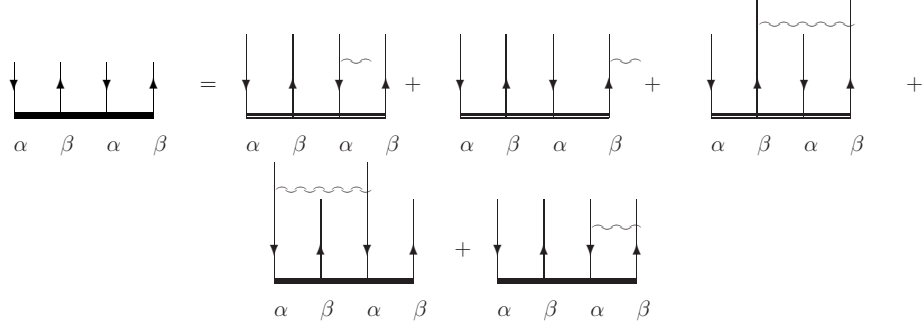
z dodatkowym ograniczeniem indeksów definiujących konfiguracje $\Phi_{ij}^{\bar{a}\bar{b}}$, tj. i, j należą do bloku α , natomiast \bar{a}, \bar{b} do bloku β .

The figure displays two sets of diagrammatic equations. The top set shows the decomposition of the α spin component of the ground state, represented by a thick line with a downward arrow and a wavy line. This is equal to a sum of five diagrams: a thick line with a downward arrow, a thick line with a downward arrow and a wavy line, a thick line with a downward arrow and a wavy line and an upward arrow, a thick line with a downward arrow and a wavy line and a loop, and a thick line with a downward arrow and a wavy line and a loop. The bottom set shows the decomposition of the β spin component of the ground state, represented by a thick line with a downward arrow and a wavy line. This is equal to a sum of 15 diagrams, arranged in four rows. The first row has 4 diagrams, the second row has 4 diagrams, the third row has 4 diagrams, and the fourth row has 3 diagrams. Each diagram represents a different topological structure of the ground state component.

Rysunek 18: Równania metody EE-EOM-CCSD dla stanów singletowych w formalizmie diagramów Goldstone'a (odpowiednie równania algebraiczne zamieszczono w Tab. 12).

Na Rys. 18 przedstawiono postać diagramatyczną równań dla stanów singletowych (patrz także Tab. 12 oraz prace [17, 18]), a na Rys. 19 - postać diagramatyczną równań dla $S_z = 1$. Wyrażenia algebraiczne zebrano w Tab. 14 (patrz również praca [101]). Dla operatora R_2 mamy dwa zbiory amplitud $r_{ij}^{\bar{a}b}$ oraz $r_{ij}^{\bar{a}\bar{b}}$, przy czym obydwa można otrzymać podstawiając α lub β w miejsce γ na Rys. 19, lub zamieniając w Tab. 14 indeksy b, j (wskazujące spin α) na \bar{b}, \bar{j} (wskazujące spin β). Należy zauważyć, że dla przypadku singletów (Rys. 18) wyrażenia przed-

stawiające diagramy z zamkniętymi pętlami są mnożone przez 2. W analogicznych wyrażeniach dla $S_z = 1$ występuje indeks ρ wskazujący, że amplitudy dla α i β należy wysumować. W ogólności równania dla przypadku stanów singletowych oraz $S_z = 1$ są podobne. Standardowo zakłada się, że użyto wszystkich potrzebnych elementów \bar{H}_N , niezależnie od ich złożoności. Oznacza to konieczność uwzględniania trójciałowych elementów hamiltonianu transformowanego. Taką postać równań EE-EOM-CCSD przedstawiono w formie diagramatycznej na Rys. 18-19. Aby uniknąć wysokiej skalowalności metody zastosowano faktoryzację, która wyeliminowała problematyczne elementy hamiltonianu transformowanego, tak jak zostało to wdrożone w przypadku schematu DIP i DEA. Procedura faktoryzacji sprawia, że obliczenia elementów $\bar{H}_N R$ stają się znacznie bardziej wydajne dla stanów singletowych oraz dla stanów o $S_z = 1$.



Rysunek 20: Równania metody EE-EOM-CCSD dla $S_z = 2$ w formalizmie diagramów Goldstone’a (odpowiednie równania algebraiczne zamieszczono w Tab. 10).

Tablica 12: Wyrażenia algebraiczne równań metody EE-EOM-CCSD w formalizmie Goldstone’a dla stanów singletowych (patrz wersja diagramatyczna Rys. 18).

	Wyrażenie ^{a)}
$(\bar{H}_N R)_i^a =$	$-\sum_m r_m^a I_i^m + \sum_e r_i^e I_e^a - \sum_{me} r_m^e I_{ie}^{ma} + 2 \sum_{me} r_m^e I_{ei}^{ma}$ $+ 2 \sum_{me} r_{im}^{ae} I_e^m - \sum_{me} r_{im}^{ea} I_e^m + 2 \sum_{mne} r_{mn}^{ae} I_{ie}^{mn}$ $+ \sum_{mne} r_{mn}^{ae} I_{ei}^{mn} + 2 \sum_{efm} r_{im}^{ef} I_{ef}^{am} - \sum_{mef} r_{im}^{ef} I_{ef}^{ma}$
$(\bar{H}_N R)_{ij}^{ab} =$	$P(ia/jb)[\sum_e r_i^e I_e^a - \sum_m r_m^a I_{ij}^{mb} - \sum_m r_{im}^{ab} I_j^m + \sum_e r_{ij}^{ae} I_e^b$ $+ \frac{1}{2} \sum_{mn} r_{mn}^{ab} I_{ij}^{mn} + \frac{1}{2} \sum_{ef} r_{ij}^{ef} I_{ef}^{ab} - \sum_{me} r_{ie}^{mb} I_{mj}^{ae} - \sum_{me} r_{mj}^{eb} I_{ie}^{ma}$ $+ 2 \sum_{em} r_{mj}^{eb} I_{ei}^{ma} - \sum_{me} r_{im}^{ea} I_{ej}^{mb}]$
$F_{ij}^{ab \ b)} =$	$P(ia/jb)[-\sum_{me} r_m^e I_{iej}^{mab} + 2 \sum_{me} r_m^e I_{eij}^{mab} - 2 \sum_{mne} r_{mn}^{ae} I_{iej}^{mnab}$ $- \sum_{mef} r_{mi}^{ef} I_{efj}^{amb} + 2 \sum_{mef} r_{im}^{ef} I_{efj}^{amb} + \sum_{mne} r_{mn}^{ea} I_{iej}^{mnab}]$
$F_{ij}^{ab \ c)} =$	$P(ia/jb)[\sum_e t_{ij}^{ae} \chi_e^b - \sum_m t_{im}^{ab} \chi_j^m]$

^{a)} $P(ia/jb)$ oznacza, iż dodatkowo należy uwzględnić składnik, w którym dokonano wymiany indeksów ia z jb . Składowe hamiltonianu transformowanego $\bar{H}_N(I_{tu}^{s\cdots})$ są zdefiniowane na Rys. 5-7 i w pracach [83, 88], a wyrażenia pośrednie $\chi_{t\cdots}^r$ w Tab. 13.

^{b)} Standardowa wersja

^{c)} Sfaktoryzowana wersja.

Tablica 13: Wyrażenia pośrednie ($\chi_{s,\dots}^{r,\dots}$) do sfaktoryzowanych postaci równań w metodzie EE-EOM-CCSD dla stanów singletowych.

Wyrażenie ^{a)}	
$\chi_j^i =$	$2 \sum_{me} r_m^e I_{je}^{im} - \sum_{me} r_m^e I_{je}^{mi} + 2 \sum_{mef} r_{jm}^{ef} I_{ef}^{im} - \sum_{mef} r_{jm}^{ef} I_{fe}^{im}$
$\chi_b^a =$	$2 \sum_{me} r_m^e I_{be}^{am} - \sum_{me} r_m^e I_{eb}^{am} - 2 \sum_{mne} r_{mn}^{ae} I_{be}^{mn} + \sum_{mne} r_{mn}^{ae} I_{be}^{nm}$

^{a)} Składowe hamiltonianu transformowanego $\bar{H}_N(I_{tu,\dots}^{s,\dots})$ są zdefiniowane na Rys. 5-7 i w pracach [83, 88].

Tablica 14: Wyrażenia algebraiczne równań metody EE-EOM-CCSD w formalizmie Goldstone’a dla $S_z = 1$ (amplitudy $\alpha\beta\alpha^a$); (patrz wersja diagramatyczna Rys. 19).

Wyrażenie ^{b)}	
$(\bar{H}_N R)_i^{\bar{a}} =$	$ \begin{aligned} & - \sum_m r_m^{\bar{a}} I_i^m + \sum_{\bar{e}} r_i^{\bar{e}} I_{\bar{e}}^a - \sum_{m\bar{e}} r_m^{\bar{e}} I_{\bar{a}\bar{e}}^{mi} + \sum_{\tilde{m}\bar{e}} r_{i\tilde{m}}^{\bar{a}\bar{e}} I_{\bar{e}}^{\tilde{m}} - \sum_{me} r_{mi}^{\bar{a}e} I_e^m \\ & - \sum_{\tilde{m}\bar{e}} r_{i\tilde{m}}^{\bar{e}\bar{a}} I_{\bar{e}}^{\tilde{m}} - \sum_{\tilde{m}n\bar{e}} r_{n\tilde{m}}^{\bar{a}\bar{e}} I_{i\bar{e}}^{n\tilde{m}} + \sum_{mne} r_{mn}^{\bar{a}e} I_{ei}^{mn} + \sum_{\bar{e}\tilde{f}\tilde{m}} r_{i\tilde{m}}^{\tilde{f}\bar{e}} I_{\bar{e}}^{\tilde{m}} \\ & - \sum_{\tilde{m}\bar{e}\tilde{f}} r_{i\tilde{m}}^{\bar{e}\tilde{f}} I_{\bar{e}\tilde{f}}^{\tilde{m}\bar{a}} \end{aligned} $
$(\bar{H}_N R)_{ij}^{\bar{a}b} =$	$ \begin{aligned} & - \sum_{\bar{e}} r_i^{\bar{e}} I_{\bar{e}j}^{\bar{a}b} - \sum_m r_m^{\bar{a}} I_{ij}^{mb} - \sum_m r_{mj}^{\bar{a}b} I_i^m - \sum_m r_{im}^{\bar{a}b} I_j^m + \sum_{\bar{e}} r_{ij}^{\bar{e}b} I_{\bar{e}}^{\bar{a}} \\ & + \sum_e r_{ij}^{\bar{a}e} I_e^b + \sum_{mn} r_{mn}^{\bar{a}b} I_{ij}^{mn} + \sum_{\bar{e}f} r_{ij}^{\bar{e}f} I_{\bar{e}f}^{\bar{a}b} - \sum_{m\bar{e}} r_{mj}^{\bar{e}b} I_{i\bar{e}}^{m\bar{a}} \\ & - \sum_{\bar{e}m} r_{im}^{\bar{e}b} I_{\bar{e}j}^{\bar{a}m} - \sum_{me} r_{mj}^{\bar{a}e} I_{ie}^{mb} - \sum_{me} r_{mj}^{\bar{a}e} I_{ei}^{mb} \\ & - \sum_{\tilde{m}\bar{e}} r_{i\tilde{m}}^{\bar{e}\bar{a}} I_{\bar{e}j}^{\tilde{m}b} - \sum_{me} r_{im}^{\bar{a}e} I_{je}^{mb} + \sum_{\tilde{m}\bar{e}} r_{i\tilde{m}}^{\bar{a}\bar{e}} I_{\bar{e}j}^{\tilde{m}b} \end{aligned} $
$F_{ij}^{\bar{a}b} \text{ } ^c) =$	$ \begin{aligned} & - \sum_{m\bar{e}} r_m^{\bar{e}} I_{i\bar{e}j}^{\bar{m}ab} + \sum_{\tilde{m}\bar{e}\tilde{f}} r_{i\tilde{m}}^{\tilde{f}\bar{e}} I_{\bar{e}j}^{\tilde{m}\bar{a}b} - \sum_{\tilde{m}n\bar{e}} r_{n\tilde{m}}^{\bar{a}\bar{e}} I_{i\bar{e}j}^{n\tilde{m}b} + \sum_{mne} r_{mn}^{\bar{a}e} I_{eij}^{mnab} \\ & - \sum_{\tilde{m}\bar{e}\tilde{f}} r_{i\tilde{m}}^{\bar{e}\tilde{f}} I_{\bar{e}\tilde{f}j}^{\tilde{m}\bar{a}b} \end{aligned} $
$F_{ij}^{\bar{a}b} \text{ } ^d) =$	$ - \sum_{\tilde{m}} t_{mj}^{\bar{a}b} \chi_i^{\tilde{m}} + \sum_e t_{ij}^{eb} \chi_e^{\bar{a}} $

^{a)} Dla przypadku amplitud $\alpha\beta\beta$ należy zamienić wszędzie j, b z \bar{j}, \bar{b} . Ponadto w wyrażeniach na amplitudy R_2 należy uwzględnić dodatkowe składniki wynikające z permutacji indeksów. $P(i/j)$ dla bloku $\alpha\beta\alpha$ oraz $P(\bar{a}/\bar{b})$ dla bloku $\alpha\beta\beta$.

^{b)} Suma po indeksach $\tilde{e}(\tilde{m})$ oznacza wysumowanie po $e(m)$ i $\bar{e}(\bar{m})$ dla zamkniętych pętli.

Składowe hamiltonianu transformowanego $\bar{H}_N(I_{tu}^{s,\dots})$ są zdefiniowane na Rys. 5-7

i w pracach [83, 88], a wyrażenia pośrednie $\chi_{t,\dots}^r$ w Tab. 15.

^{c)} Wersja standardowa.

^{d)} Wersja sfaktoryzowana.

Tablica 15: Wyrażenia pośrednie ($\chi_{s,\dots}^{r,\dots}$) do sfaktoryzowanych postaci równań w metodzie EE-EOM-CCSD dla $S_z = 1$.

Wyrażenie ^{a)}	
$\chi_i^{\bar{j}} =$	$-\sum_{m\bar{e}} r_m^{\bar{e}} v_{i\bar{e}}^{m\bar{j}} + \sum_{\bar{m}\bar{e}\bar{f}} r_{i\bar{m}}^{\bar{f}\bar{e}} v_{\bar{f}\bar{e}}^{\bar{j}\bar{m}} - \sum_{\bar{e}\bar{f}\bar{m}} r_{i\bar{m}}^{\bar{e}\bar{f}} v_{\bar{e}\bar{f}}^{\bar{m}\bar{j}}$
$\chi_b^{\bar{a}} =$	$-\sum_{\bar{e}m} r_m^{\bar{e}} v_{\bar{e}b}^{\bar{a}m} - \sum_{n\bar{m}\bar{e}} r_{n\bar{m}}^{\bar{a}\bar{e}} v_{b\bar{e}}^{n\bar{m}} + \sum_{mne} r_{mn}^{\bar{a}e} v_{eb}^{mn}$

^{a)} Suma po indeksach $\bar{e}(\bar{m})$ oznacza wysumowanie po $e(m)$ i $\bar{e}(\bar{m})$ dla zamkniętych pętli.

Tablica 16: Wyrażenia algebraiczne równań metody EE-EOM-CCSD w formalizmie Goldstone’a dla $S_z = 2$ (patrz wersja diagramatyczna Rys. 20).

Wyrażenie ^{a)}	
$(\bar{H}_N R)_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} =$	$-P(i/j) \sum_m r_{im}^{\bar{a}\bar{b}} I_j^m + P(\bar{a}/\bar{b}) \sum_{\bar{e}} r_{ij}^{\bar{a}\bar{e}} I_{\bar{e}}^{\bar{b}} + \sum_{\bar{e}\bar{f}} r_{ij}^{\bar{e}\bar{f}} I_{\bar{e}\bar{f}}^{\bar{a}\bar{b}} + \sum_{mn} r_{mn}^{\bar{a}\bar{b}} I_{ij}^{mn}$ $-P(\bar{a}/\bar{b})(i/j) \sum_{\bar{e}m} r_{im}^{\bar{a}\bar{e}} I_{j\bar{e}}^{m\bar{b}}$

^{a)} $P(\bar{a}/\bar{b})(i/j)$ oznacza, iż należy uwzględnić dodatkowe składniki, w których dokonano wymiany indeksów \bar{a} z \bar{b} oraz i z j . Składowe hamiltonianu transformowanego $\bar{H}_N(I_{tu}^{s,\dots})$ są zdefiniowane na Rys. 5-7 i w pracach [83, 88].

4.3.1 Stany wzbudzone w sformułowaniu hamiltonianu pośredniego

Powyższe równania dla stanów wysokospinowych (trypletowych) mogą być również wykorzystane w wieloreferencyjnej metodzie sprzężonych klasterów w ujęciu przestrzeni Focka [15, 102–113] w sformułowaniu hamiltonianu pośredniego (IH - Intermediate Hamiltonian) [114–117].

Generalnie z podejściem opartym na przestrzeni Focka związana jest sektorowa struktura przestrzeni modelowej (z którą związany jest operator rzutowy P) rozpiętej przez niewielką liczbę m (od kilku do kilku tysięcy) tzw. funkcji modelowych, otrzymywanych przez wzbudzenia N_v elektronów walencyjnych na n_v niezajętych orbitali aktywnych:

$$P = P(0, 0) + P(0, 1) + P(1, 0) + P(1, 1) + \dots + P(n_v, N_v)$$

Zapis $P(k, l)$ wskazuje, że operator P odnosi się do sektora zawierającego k walencyjnych cząstek i l walencyjnych dziur, zdefiniowanych względem próżni Fermiego, jaką stanowi funkcja referencyjna, np. wyznacznik Slatera dla spinorbitali Hartree-Focka. W obrębie każdego sektora definiujemy operator $S_n^{(k,l)}$ poprzez sumę operatorów odpowiadających wzbudzeniom o różnej krotności. Np. operator z sektora (1,0) zapisujemy jako:

$$S^{(1,0)} = S_1^{(1,0)} + S_2^{(1,0)} + \dots \quad (45)$$

Ogólnie, poszczególne operatory \tilde{S} możemy zapisać następująco:

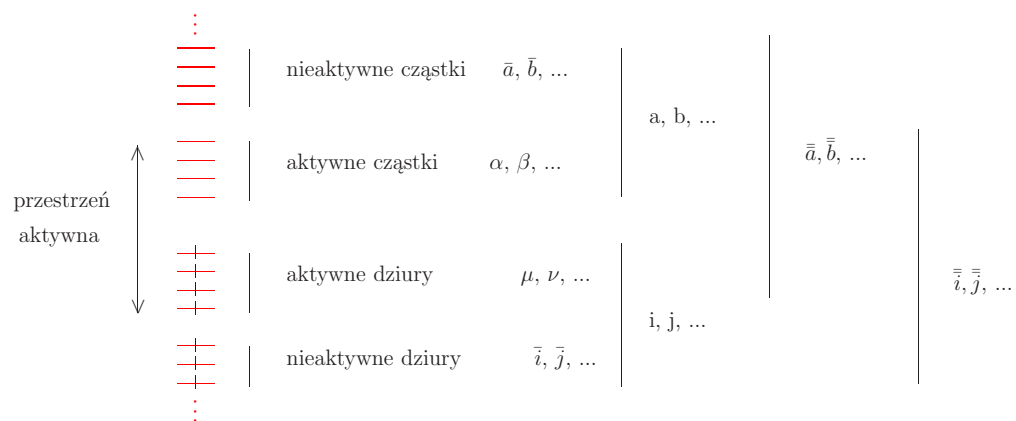
$$\tilde{S}_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum'_{\bar{a}\bar{b}\dots\bar{i}\bar{j}\dots} s_{\bar{i}\bar{j}\dots}^{\bar{a}\bar{b}\dots} \{\bar{a}^\dagger \bar{b}^\dagger \dots \bar{j} \bar{i}\} \quad (46)$$

gdzie ' oznacza, iż w sumowaniu po operatorach pomijamy te, które reprezentują wzbudzenia w obrębie przestrzeni modelowej. Rys. 21 zawiera klasyfikację poziomów jednoelektronowych oraz przyjętą konwencję indeksową.

Zatem zdefiniowanie operatora falowego $\Omega(\equiv \{e^{\tilde{S}}\}P = e^T\{e^{\tilde{S}}\}P)$ w przestrzeni Focka wymaga z jednej strony określenia sektora, na którym urywa się rozwinięcie operatora \tilde{S} oraz podania maksymalnego poziomu wzbudzenia jaki zostaje włączony do operatora klasterowego. Struktura równań na amplitudy klasterowe narzuca określoną hierarchię w ich rozwiązywaniu. Aby wyznaczyć amplitudy klasterowe w sektorze (k, l) należy uprzednio znaleźć rozwiązania we wszystkich niższych sektorach (i, j) dla $i = 0, k$ oraz $j = 0, l$.

W schemacie IH stosujemy dla kilku składowych hamiltonianu transformowanego EE-EOM-CC tzw. "dressing" [114, 117], który tworzony jest z elementów hamiltonianu transformowanego i operatorów klasterowych z niższych sektorów. Dzięki takiemu podejściu otrzymujemy wartości energii wzbudzeń metody FS-CC (na bazie schematu EOM-CC) dla sektora odpowiedzialnego za obliczanie energii wzbudzeń, tj. (1,1). W przypadku modelu IH-FS-CCSDT są to elementy: I_2^2 (typu *cząstka-dziura*) w równaniu na R_1 oraz I_2^3 (typu *cząstka-dziura*) w równaniu na R_2 . Główny pomysł formalizmu IH [114] związany jest z wyselekcjonowaniem części przestrzeni ortogonalnej jako przestrzeni pośredniej. Dla odpowiedniej definicji przestrzeni pośredniej, rozwiązanie równań na amplitudy klasterowe, np. w sektorze (1,1), przy rozwinięciu uniwersalnego operatora klasterowego na wzbudzenia pojedyncze, podwójne i potrójne sprowadza się do diagonalizacji hamiltonianu pośredniego w przestrzeni wzbudzeń pojedynczych i podwójnych. Uzyskane rozwiązanie jest identyczne

z otrzymywanym w tradycyjnym algorytmie, opartym na iterowaniu równań na amplitudy i diagonalizacji hamiltonianu efektywnego w przestrzeni modelowej. Jest przy tym wolne od problemów związanych z tzw. stanami intruderowymi, ponieważ cały schemat obliczeniowy sprowadza się do konstrukcji hamiltonianu pośredniego i diagonalizacji macierzy hamiltonianu pośredniego w przestrzeni wzbudzeń pojedynczych i podwójnych dla przypadku IH-FS-CCSDT. Nie ma etapu iteracyjnego, związanego z iterowaniem równań Blocha, i nie ma problemów ze zbieżnością rozwiązań. Oczywiście konstrukcja hamiltonianu pośredniego w sektorze (1,1) wymaga znajomości rozwiązań w sektorach (1,0) i (0,1) (odpowiedzialnych za obliczenia powinowactw elektronowych i potencjałów jonizacji, odpowiednio) oraz teoretycznie problemy ze zbieżnością mogą się również pojawić na tym etapie. Ale jak wiadomo rozwiązania dla sektorów (1,0) i (0,1) można uzyskać z metody EOM-CC, konkretnie w tym przypadku z EA-EOM-CCSDT i IP-EOM-CCSDT, odpowiednio, jako że wartości własne uzyskane w tych sektorach są identyczne z tymi otrzymanymi w metodzie EOM-CC. Stąd wynika, co pokazał po raz pierwszy Meissner dla modelu IH-FS-CCSD (1,1) [114], że zagadnienie FS-CC można rozwiązać w bardzo elegancki sposób, eliminując całkowicie potrzebę iterowania równań Blocha, a to pozwala na swobodę w doborze przestrzeni aktywnej i na możliwość szerszych zastosowań metody. Tak więc mając program na EE-EOM-CCSD opracowano schemat obliczeniowy IH-FS-CCSDT (1,1) na bazie kodu dla stanów singletowych opracowany w Zakładzie Chemii Teoretycznej UŚ [117]. W celu uzyskania amplitud z sektorów (1,0) i (0,1) na poziomie CCSDT użyto również programów wcześniej opracowanych [83, 88].

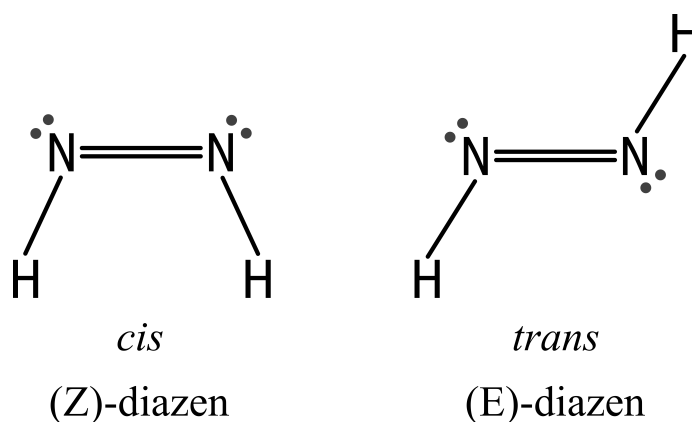


Rysunek 21: Klasyfikacja poziomów jednoelektronowych

5 Wyniki obliczeń

5.1 Zastosowanie metody DIP-EOM-CC: izomeryzacja *cis* *trans* cząsteczki diazenu

Cząsteczka diazenu (N_2H_2), izoelektronowa z cząsteczką etylenu (C_2H_4), jest przedmiotem wielu badań, zarówno teoretycznych jak i eksperymentalnych [118–121]. Występuje ona w postaci dwóch izomerów (patrz Rys. 22), *trans* i *cis*, o dominujących konfiguracjach odpowiednio $1a^21b^22a^22b^23a^23b^24a^25a^2$ oraz $1a^21b^22a^22b^23a^24a^23b^24b^2$.



Rysunek 22: Izomery cząsteczki diazenu.

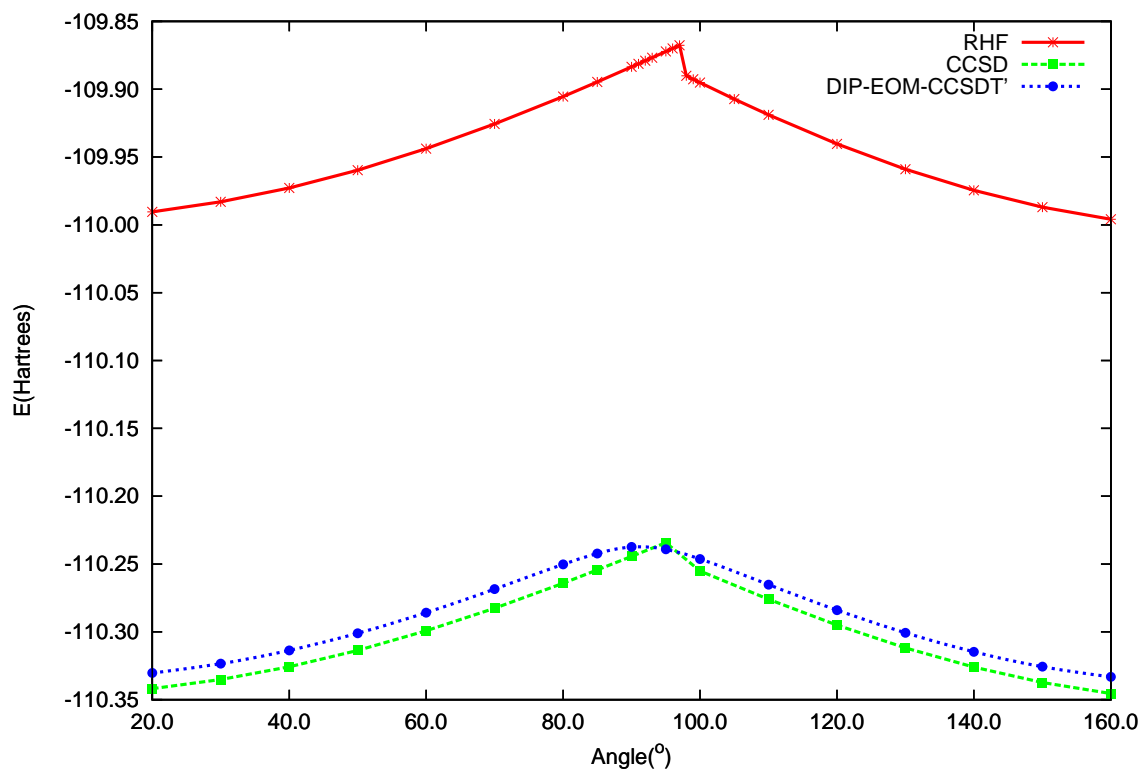
Do wyznaczenia energii stanu podstawowego i energii wzbudzeń wertykalnych obu izomerów dobrze nadaje się jednoreferencyjna metoda CC w połączeniu z teorią EOM, jednakże do opisu procesu izomeryzacji, metody te w klasycznym ujęciu są niewystarczające. W procesie izomeryzacji, np. przejście od konfiguracji *trans* do *cis* następuje zamiana miejscami orbitali HOMO-LUMO, tzn. orbital $5a^2$ - najwyższy zajęty (*trans*) zostaje zastąpiony przez orbital $4b^2$ (LUMO w konfiguracji *trans*). W konformacji prostopadłej, odpowiadającej konfiguracji stanu przejściowego, pojawia się degeneracja poziomów orbitalowych $5a^2$ i $4b^2$, co wymusza zastosowanie do opisu rozważanego procesu metod wieloreferencyjnych, m.in. poprawny opis uzyskuje się stosując wieloreferencyjną metodę CC (Multireference CC - MRCC) [2, 122].

Obliczenia metodami wieloreferencyjnymi są z natury dużo bardziej kosztowne i czasochłonne, dlatego też możliwość opisu procesu izomeryzacji diazenu przy uży-

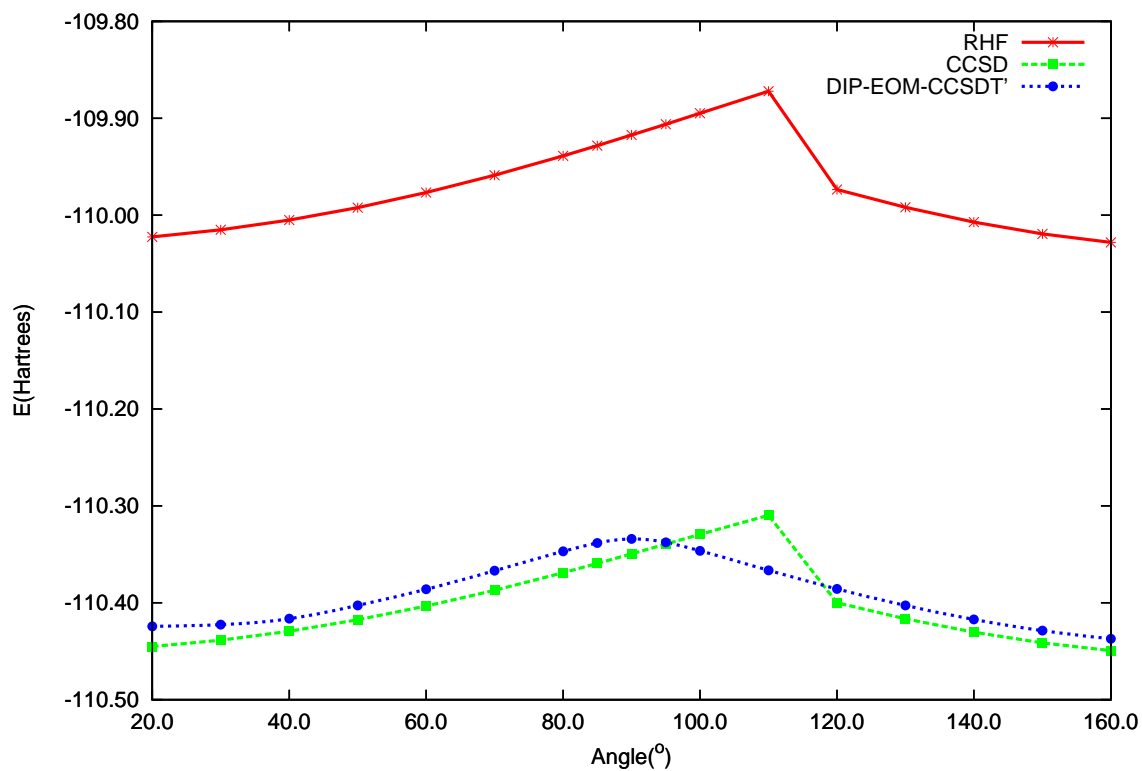
ciu metod jednoreferencyjnych byłaby dużym osiągnięciem. Taki opis jest możliwy przy użyciu metody DIP-EOM-CC [123]. Dwuujemny jon $\text{N}_2\text{H}_2^{2-}$ posiada dominującą konfigurację $1a^21b^22a^22b^23a^23b^24a^25a^24b^2$ zarówno w formie *cis* jak i *trans*. Konfiguracja ta dominuje także dla pośrednich geometrii cząsteczki, dzięki czemu opis procesu jej izomeryzacji nie wymaga zastosowania metod wieloreferencyjnych. Wykonując obliczenia metodą CC dla jonu $\text{N}_2\text{H}_2^{2-}$, a następnie stosując metodę DIP-EOM, uzyskujemy ostatecznie opis cząsteczki obojętnej.

Rys. 23 i 24 przedstawiają opis procesu izomeryzacji cząsteczki diazenu uzyskany przy pomocy metod RHF, CCSD oraz DIP-EOM-CCSDT', tzn. przedstawiają zależność energii elektronowej od kąta ϕ między płaszczyznami HNN oraz $H'NN$. Metoda RHF dla wartości kąta skręcenia ϕ bliskich 90° wykazuje niefizyczne ostrze, krzywa koloru czerwonego na Rys. 23. Podobnie zachowuje się krzywa uzyskana metodą CCSD, przy czym poprawka korelacyjna łagodzi ostrość punktu krytycznego (krzywa koloru zielonego). Poprawny opis zależności uzyskano metodą DIP-EOM-CCSDT' w całym zakresie wartości kątów. Użycie do opisu większej bazy funkcyjnej (Rys. 24) dodatkowo pogłębia błąd metod RHF i CCSD.

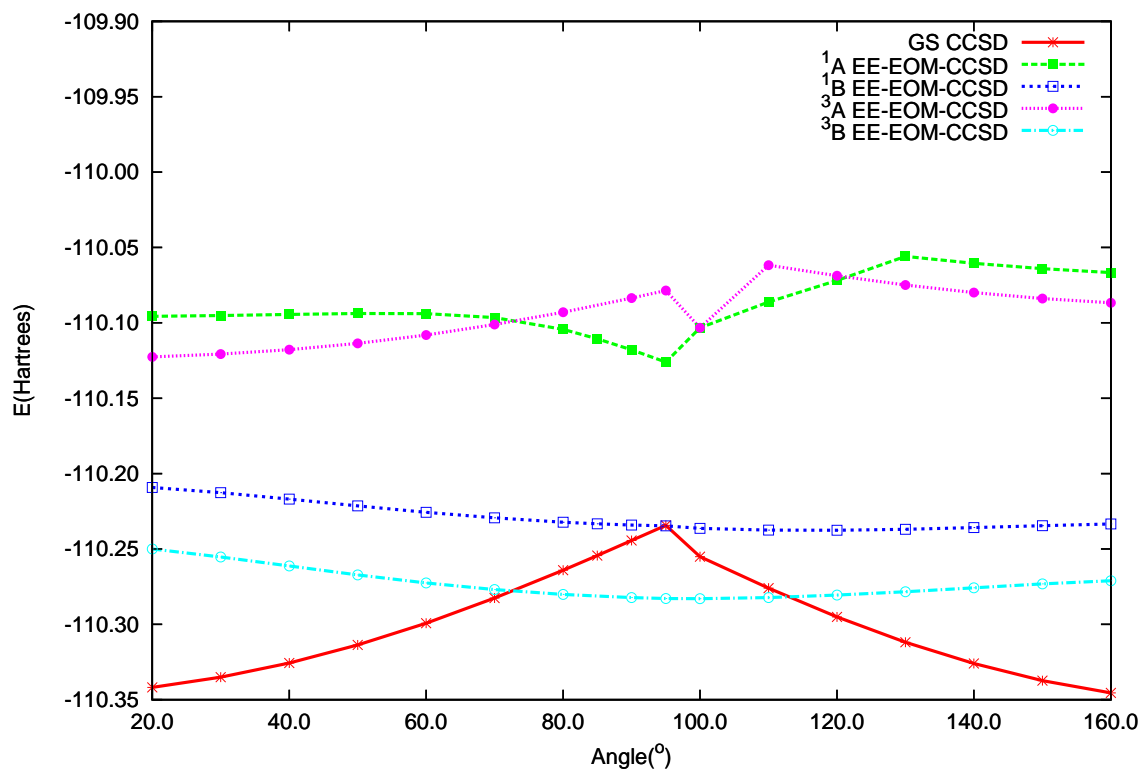
Próby opisanie stanów wzbudzonych podczas procesu izomeryzacji za pomocą metody EE-EOM-CCSD (Rys. 25) dają ten sam błąd, co opis stanu podstawowego metodami RHF i CCSD. Metoda DIP-EOM-CCSDT' pozwala uzyskać poprawny opis stanu podstawowego i stanów wzbudzonych (Rys. 26) relatywnie małym nakładem czasu i mocy obliczeniowej w porównaniu z metodami wieloreferencyjnymi.



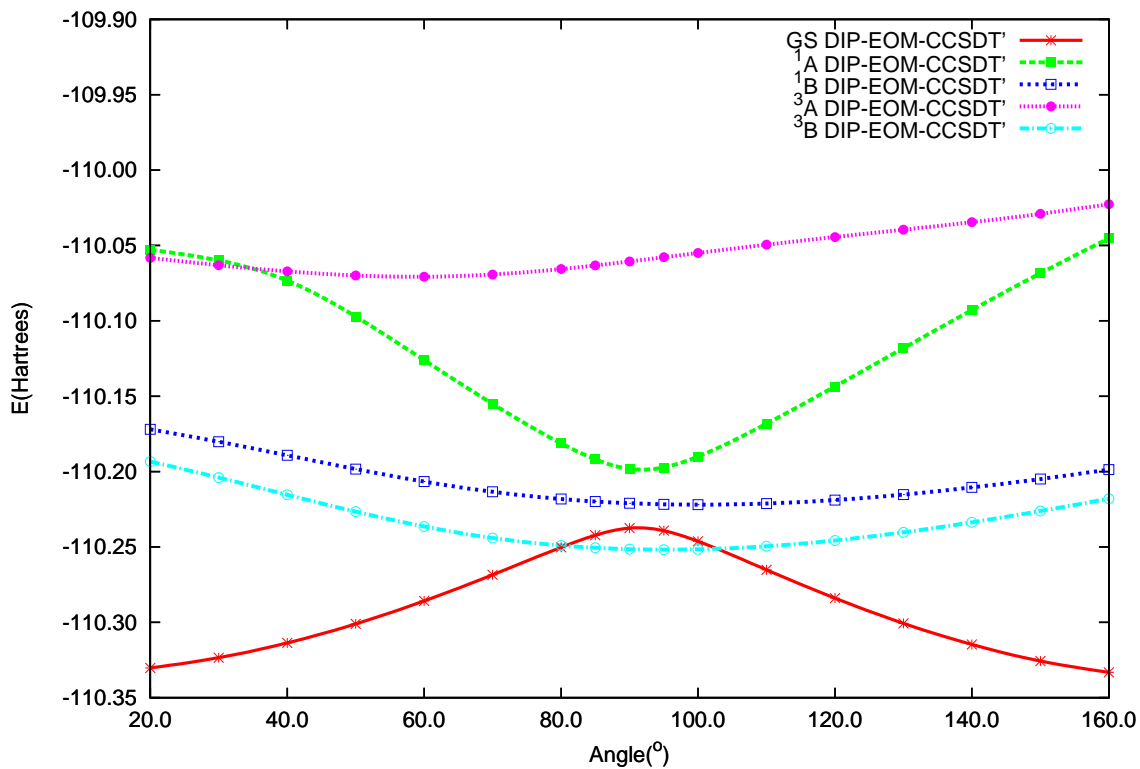
Rysunek 23: Krzywe energii potencjalnej w zależności od kąta skręcenia grup NH względem siebie uzyskane metodami RHF, CCSD oraz DIP-EOM-CCSDT' dla stanu podstawowego cząsteczki N_2H_2 w bazie cc-pVDZ [124].



Rysunek 24: Krzywe energii potencjalnej w zależności od kąta skręcenia grup NH względem siebie uzyskane metodami RHF, CCSD oraz DIP-EOM-CCSDT' dla stanu podstawowego cząsteczki N_2H_2 w bazie cc-pVTZ.



Rysunek 25: Krzywe energii potencjalnej w zależności od kąta skręcenia grup NH względem siebie uzyskane metodą EE-EOM-CCSD dla stanu podstawowego oraz dwóch najniższych stanów wzbudzonych (singletowego i trypletowego) cząsteczki N_2H_2 w bazie cc-pVDZ [124].

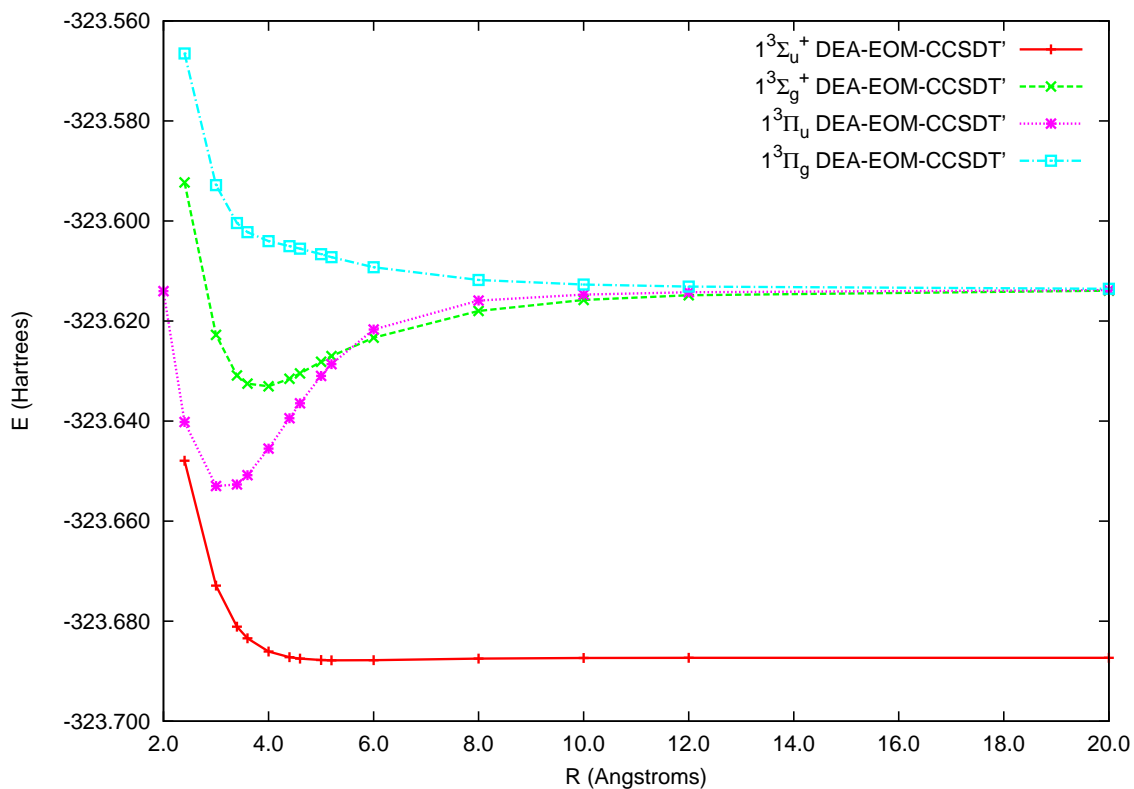


Rysunek 26: Krzywe energii potencjalnej w zależności od kąta skręcenia grup NH względem siebie uzyskane metodą DIP-EOM-CCSDT' dla stanu podstawowego oraz dwóch najniższych stanów wzbudzonych (singletowego i trypletowego) cząsteczki N_2H_2 w bazie cc-pVDZ [124].

5.2 Zastosowanie metody DEA-EOM-CC

5.2.1 Krzywe energii potencjalnej w stanach trypletowych cząsteczki Na_2

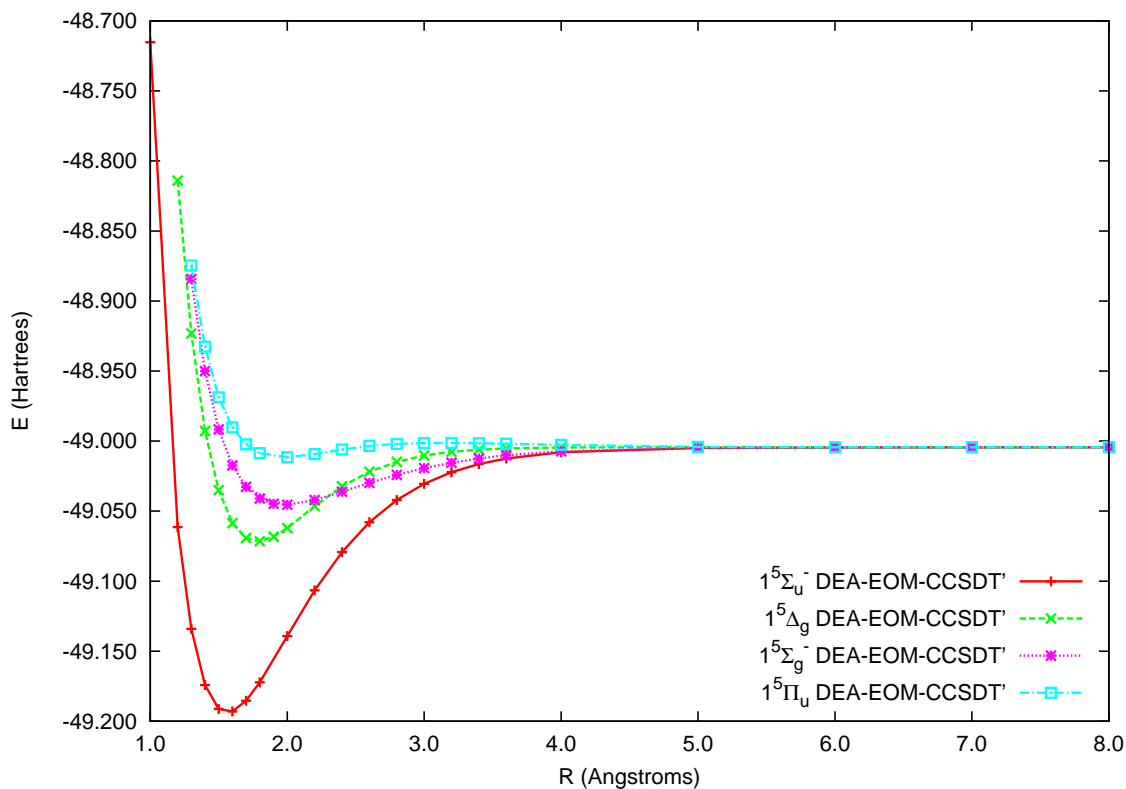
W ramach zastosowań nowych wariantów metody DEA-EOM-CC rozważano obliczenia dla dimeru sodu [100]. Metoda DEA-EOM-CCSDT', zastosowana dla jonu Na_2^{2+} , daje możliwość opisu stanów wysokospinowych w pełnym zakresie odległości międzyatomowych podczas procesu dysocjacji. Krzywe energii potencjalnej, przedstawione na Rys. 27, uzyskano za pomocą nowo opracowanego programu, przystosowanego specjalnie do uzyskiwania stanów trypletowych. Zaprezentowane krzywe dla czterech stanów trypletowych dysocjują na jony $\text{Na}(3s)+\text{Na}(3s)$ ($1^3\Sigma_u^+$) oraz $\text{Na}(3s)+\text{Na}(3p)$ ($1^3\Sigma_g^+$, $1^3\Pi_u$, $1^3\Pi_g$). Jak widać z Rys. 27 stan $1^3\Sigma_u^+$ wykazuje słabowy charakter wiążący. Stany $1^3\Sigma_g^+$ i $1^3\Pi_u$ posiadają relatywnie głębokie minima, podczas gdy stan o symetrii $1^3\Pi_g^+$ jest stanem repulsywnym co pozostaje w zgodzie z danymi literaturowymi [125].



Rysunek 27: Krzywe energii potencjalnej uzyskane metodą DEA-EOM-CCSDT' dla trypletowych stanów wzbudzonych cząsteczki Na_2 w bazie 6-31G* [126].

5.2.2 Krzywe energii potencjalnej w stanach kwintetowych cząsteczki B_2

Wprowadzenie nowatorskich rozwiązań i wdrożeń metody typu DEA sformułowanej dla wysokospinowych stanów kwintetowych pozwoliło na uzyskanie krzywych energii potencjalnej dla tych stanów dla trudnej w opisie kwantowochemicznym cząsteczki dimeru boru, B_2 . Krzywe energii potencjalnej zaprezentowano na Rys. 28. Uzyskano je przy użyciu metody DEA-EOM-CCSDT' w bazie aug-cc-pVDZ z korelacją wszystkich elektronów dla stanów $1^5\Sigma_u^-$, $1^5\Delta_g$, $1^5\Sigma_g^-$ oraz $1^5\Pi_u$ (granica dysocjacji $(^2P) + (^4P)$). Najniżej leżącą krzywą dla tych stanów jest krzywa $1^5\Sigma_u^-$ i pozostaje ona w dobrej zgodności z dostępnymi danymi literaturowymi [127].



Rysunek 28: Krzywe energii potencjalnej uzyskane metodą DEA-EOM-CCSDT' dla kwintetowych stanów wzbudzonych cząsteczki B_2 w bazie aug-cc-pVDZ [124].

5.2.3 Stany wzbudzone atomów węgla i krzemu

Natępnie w ramach pierwszych zastosowań nowych metod rozważono obliczenia energii wbudzeń przy użyciu schematu DEA dla atomów węgla i krzemu. Wyniki zebrano w Tab. 17-18. W obliczeniach użyto bazy ROOS-ADZP [128] z dodanymi funkcjami dyfuzyjnymi s, p , z wykładnikami 0.01214 i 0.008015 (metoda doboru nowych wykładników: „*even tempered*”). W tabeli nową bazę oznaczono jako ROOS-ADZP+. Konfiguracja wyjściowa atomów C i Si zawiera dwa niesparowane elektrony, ale już po usunięciu dwóch elektronów otrzymujemy układ zamkniętopowłokowy (tj. dwudodatni jon C^{+2} i Si^{+2}). Przeprowadzając następnie obliczenia DEA-EOM-CC otrzymujemy opis wyjściowego układu, czyli atomu C i Si. Zatem znowu dzięki zastosowaniu schematu DEA możemy stosować funkcję referencyjną RHF dla skomplikowanych struktur otwartopowłokowych. Jak widzimy średni błąd bezwzględny

jest zaledwie rzędu 0.12 eV dla atomu węgla i krzemu.

Tablica 17: Energie wzbudzeń (eV) atomu węgla uzyskane przy użyciu metody DEA-EOM-CCSDT i DEA-EOM-CCSDT' w bazie ROOS-ADZP+.

<i>Sym.</i>	DEA-EOM-CCSDT	DEA-EOM-CCSDT'	<i>Eksp.</i> ^{a)}
	<i>GS : n⁸</i>	<i>GS : n⁶</i>	
	<i>EOM : n⁶</i>	<i>EOM : n⁶</i>	
$2p^2\ ^3P$	0.0	0.0	0.0
$2p^2\ ^1D$	1.466	1.466	1.26
$2p^2\ ^1S$	2.759	2.763	2.68
$2s2p^3\ ^5S^0$	4.770	4.769	4.18
$2p3s\ ^3P^0$	7.347	7.348	7.48
$2p3s\ ^1P^0$	7.533	7.534	7.68
$2p3p\ ^1P$	8.529	8.531	8.54
$2p3p\ ^3D$	8.648	8.649	8.64
$2p3p\ ^3S$	8.771	8.772	8.77
$2p3p\ ^3P$	8.843	8.845	8.85
$2p3p\ ^1D$	8.985	8.986	9.00
<i>MAE</i> ^{b)}	0.120	0.119	

^{a)}Lit. [129].

^{b)}MAE (mean absolute error) - średni błąd bezwzględny.

Tablica 18: Energie wzbudzeń (eV) dla atomu krzemu uzyskane przy użyciu metody DEA-EOM-CCSDT i DEA-EOM-CCSDT' w bazie POL1 [130].

<i>Sym.</i>	DEA-EOM-CCSDT	DEA-EOM-CCSDT'	<i>Eksp.</i> ^{a)}
	<i>GS</i> : n^8	<i>GS</i> : n^6	
	<i>EOM</i> : n^6	<i>EOM</i> : n^6	
$3p^2 \ ^3P$	0.0	0.0	<i>0.0</i>
$3p^2 \ ^1D$	0.975	0.975	<i>0.78</i>
$3p^2 \ ^1S$	2.056	2.062	<i>1.91</i>
$3s3p^3 \ ^5S^0$	4.241	4.238	<i>4.13</i>
$3p4s \ ^3P^0$	4.764	4.768	<i>4.92</i>
$3p4s \ ^1P^0$	4.924	4.927	<i>5.08</i>
$3p4p \ ^1P$	5.744	5.747	<i>5.86</i>
$3p4p \ ^3D$	5.961	5.962	<i>5.95</i>
$3p4p \ ^3P$	6.052	6.055	<i>6.08</i>
<i>MAE</i> ^{b)}	0.115	0.114	

^{a)}Lit. [131].

^{b)}MAE (mean absolute error) - średni błąd bezwzględny.

5.3 Zastosowanie metody EE-EOM-CC

5.3.1 Stany wzbudzone cząsteczki C_2

W ramach zastosowań nowego programu EE-EOM-CCSD rozważono najpierw obliczenia dla cząsteczki C_2 [101]. W pierwszym kroku wygenerowano krzywe energii potencjalnej (Rys. 29), a następnie na bazie tych danych wyznaczono optymalne długości wiązań i adiabatyczne energie wzbudzeń dla stanów trypletowych $a^3\Pi_u$ i $c^3\Sigma_u^+$ dimeru węgla. Wyniki tych obliczeń zebrano w Tab. 19.

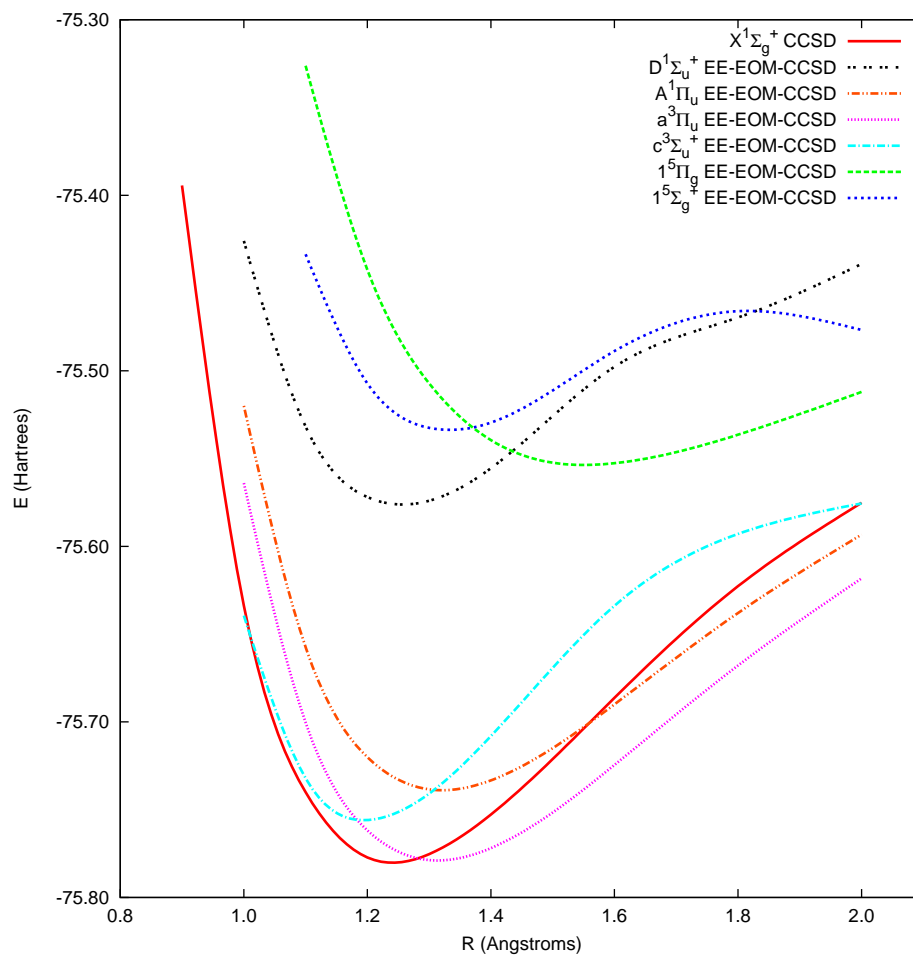
Tablica 19: Optymalna geometria (Å) i adiabatyczne energie wzbudzeń (eV) dla cząsteczki C_2 (baza: aug-cc-pVTZ [124]).

$a^3\Pi_u$		$c^3\Sigma_u^+$		Metoda
R_e	T_e	R_e	T_e	
1.311	0.013	1.202	0.653	EE-EOM-CCSD
(-0.005)	(-0.076)	(-0.007)	(-0.658)	
1.316	0.097	1.211	1.306	IH-FS-CCSDT (1,1) ^{a)}
(0.000)	(0.008)	(0.002)	(-0.005)	
1.316	0.099	1.209	1.178	MRCI+fit [132]
(0.000)	(0.010)	(0.000)	(-0.133)	
1.316	0.089	1.209	1.311	Eksp. [133, 134]

^{a)} przestrzeń aktywna: (11,4).

Obliczenia wykonano w bazie aug-cc-pVTZ [124] w reprezentacji sferycznej z korelacją wszystkich elektronów. Otrzymane wyniki porównano z dostępnymi wartościami eksperymentalnymi [132], jak również z danymi teoretycznymi zaczerpniętymi z literatury [133, 134]. Są to wyniki uzyskane przy użyciu wieloreferencyjnej metody CI (MRCI). Jak widzimy błąd metody EE-EOM-CCSD w porównaniu z danymi eksperymentalnymi dla R_e jest rzędu 0.005 i 0.007 Å, odpowiednio dla stanów $a^3\Pi_u$ i $c^3\Sigma_u^+$. Jak wspomniano w rozdziale, gdzie omówiono równania EE dla stanów wysokospinowych, metodę EE-EOM-CCSD możemy użyć w ramach wieloreferencyjnego sformułowania metody FS-CC w ujęciu hamiltonianu pośredniego. Po uzupełnieniu

odpowiednich elementów hamiltonianu transformowanego otrzymujemy metodę IH-FS-CCSDT. W ramach pierwszych zastosowań tak otrzymanego programu użyto go do wyznaczenia adiabatycznych energii wzbudzeń dimeru węgla. Otrzymane wyniki (patrz Tab. 19) są w bardzo dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi, a także z dostępnymi danymi teoretycznymi. Np. błąd metody EE-EOM-CCSD w stosunku do wartości eksperymentalnej z 0.076 eV redukuje się do 0.008 eV (IH-FS-CCSDT) dla stanu o symetrii $a^3\Pi_u$. Jeszcze lepsze wyniki uzyskano dla drugiego stanu ($c^3\Pi_u$). Błąd metody IH-FS-CCSDT wynosi zaledwie 0.005 eV a np. metody MRCI - 0.133 eV.



Rysunek 29: Krzywe energii potencjalnej uzyskane metodą EE-EOM-CCSD dla cząsteczki C_2 w bazie aug-cc-pVTZ [124].

5.3.2 Energie stanów kwintetowych atomów węgla i krzemu

Nowo zaimplementowany schemat (EE-EOM-CCSD) dla stanów kwintetowych został również użyty w obliczeniach dla atomów węgla i krzemu. Wyniki tych obliczeń zebrano w Tab. 20. Obliczenia wykonano przy użyciu bazy POL1 [130] w reprezentacji sferycznej dla stanu kwintetowego ${}^5S^0$. Jak widać z wyników zaprezentowanych w poniższej tabeli użyta metoda (bez konieczności angażowania sformułowania UHF) daje dobre wyniki w porównaniu z wartościami eksperymentalnymi.

Tablica 20: Energie wzbudzeń stanów kwintetowych (eV) atomów węgla i krzemu (baza: POL1 [130]).

Atom	Sym.	EE-EOM-CCSD	Eksp. ^{a)}
C	${}^5S^0$	4.528	4.183
Si	${}^5S^0$	4.427	4.132

^{a)} Lit. [129, 131].

6 Podsumowanie

Zasadniczym celem badań wchodzących w zakres pracy doktorskiej było opracowanie nowych metod obliczeniowych umożliwiających opis wysokospinowych stanów elektronowych dla trzech wariantów metody EOM-CC: DIP-EOM-CCSDT, DEA-EOM-CCSDT oraz EE-EOM-CCSD. Przez “opracowanie” rozumie się wyprowadzenie odpowiednich wyrażeń na amplitudy EOM, ich zaprogramowanie oraz wykonanie wstępnych obliczeń, ilustrujących działanie nowej metody. Cel został w pełni zrealizowany. Poniżej krótka rekapitulacja uzyskanych wyników:

- DIP-EOM-CCSDT. Równania w formie diagramatycznej odnoszące się do trypletów i kwintetów ($S_z=1$) przedstawiono na Rys. 11, natomiast te dotyczące tylko kwintetów ($S_z=2$) – na Rys. 12. Odpowiadające tym formułom diagramatycznym równania w formie algebraicznej zebrano w Tab. 4-5 dla $S_z=1$ i w Tab. 6 dla kwintetów.
- DEA-EOM-CCSDT. Podobny zestaw równań EOM uzyskano dla metody opisującej dwa dołączone elektrony. Formę diagramatyczną równań zamieszczono na Rys. 15 oraz na Rys. 16, odpowiednio, dla $S_z=1$ i $S_z=2$. Algebraiczne równoważniki tychże równań przedstawiono w Tab. 9-10 oraz w Tab. 11.
- EE-EOM-CCSD. Zestaw opracowanych metod zamyka wariant, w którym operator R jest operatorem zachowującym liczbę elektronów, zatem jest to operator czystych wzbudzeń elektronowych (bez składnika jonizacji). Równania w formie diagramatycznej przedstawiono na Rys. 19 dla stanów trypletowych i kwintetowych ($S_z=1$), a na Rys. 20 dla stanów kwintetowych ($S_z=2$). Odpowiadające im równania algebraiczne zamieszczono w Tab. 14, zarówno w wersji niesfaktoryzowanej jak i sfaktoryzowanej (wielkości pomocnicze zdefiniowano w Tab. 15). Tab. 16 zawiera równania algebraiczne dla amplitud R dla stanów kwintetowych.

Każdy z nowo opracowanych wariantów został zastosowany w obliczeniach. W przypadku metody DIP-EOM-CC wykonano obliczenia zależności energii cząsteczki N_2H_2 od kąta skręcenia HN-NH. Obliczenia dla jonu $N_2H_2^{-2}$ były wykonane na poziomie CCSD, zatem w tym przypadku zrealizowano wariant DIP-EOM-CCSDT' uzyskując poprawne krzywe energii potencjalnej tak dla stanu podstawowego (Rys. 23 i Rys. 24) jak i dla stanów wzbudzonych (Rys. 26).

Metodę DEA-EOM-CC zastosowano do wyznaczania krzywych energii potencjalnej dla kilku stanów trypletowych cząsteczki Na_2 , Rys. 27, oraz dla niżej leżących stanów kwintetowych cząsteczki B_2 , Rys. 28. W obu przypadkach stan referencyjny opisany był na poziomie CCSD. Przedstawione w Tab. 17 i 18 energie termów atomów węgla i krzemu wskazują, że obydwie stosowane warianty DEA-EOM-CCSDT oraz DEA-EOM-CCSDT' dają bardzo zbliżone wyniki przy niezłej zgodności z wartościami doświadczalnymi.

Metodą EE-EOM-CCSD wyznaczono krzywe energii potencjalnej dla stanów trypletowych i kwintetowych cząsteczki C_2 , Rys. 29, natomiast w Tab. 19 przedstawiano optymalne długości wiązań i energie wzbudzeń dla dwóch stanów trypletowych tej samej cząsteczki.

Podsumowując: nowo opracowane warianty metody EOM, umożliwiające bezpośredni opis trypletów lub kwintetów w oparciu o znacznie prostszą formułę obliczeniową, stanowią istotne uzupełnienie wcześniej opracowanych schematów obliczeniowych, odnoszących się do stanów singletowych. Trypletowe i kwintetowe stany elektronowe są coraz łatwiej dostępne eksperymentalnie i możliwość ich charakterystyki metodami teoretycznej spektroskopii molekularnej zyskuje na znaczeniu. Można więc przewidywać, że – po dalszej ich optymalizacji, – nowo opracowane metody znajdą praktyczne zastosowanie w przewidywaniu i wyjaśnianiu natury stanów elektronowych o wyższych multipletowościach.

7 Bibliografia

- [1] M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, J. Chem. Theory Comput., **7**, 3088 (2011).
- [2] M. Musiał, A. Perera, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **134**, 114108 (2011).
- [3] M. Musiał, J. Chem. Phys., **136**, 134111 (2012).
- [4] M. Musiał, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **135**, 044121 (2011).
- [5] M. Musiał, S. A. Kucharski, J. Chem. Theory Comput., **10**, 1200 (2014).
- [6] M. Musiał, J. Cembrzyńska, L. Meissner, Adv. Quantum Chem., **68** 153 (2014).
- [7] M. Musiał, P. Skupin, A. Motyl, Adv. Quantum Chem., **73**, 250 (2016).
- [8] M. Musiał, A. Motyl, P. Skupin, S. A. Kucharski, Adv. Quantum Chem., **72**, 201 (2016).
- [9] M. Olszówka, M. Musiał, Mol. Phys., **112**, 609 (2014).
- [10] P. Mieszczanin, M. Musiał, S. A. Kucharski, Mol. Phys., **112**, 726 (2014).
- [11] M. Musiał, K. Kowalska-Szojda, D. I. Lyakh, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **138**, 194553 (2013).
- [12] M. Tomza, W. Skomorowski, M. Musiał, R. Gonzáles-Férez, Ch. P. Koch, R. Moszynski, Mol. Phys., **111**, 1781 (2013).
- [13] M. Tomza, M. H. Goerz, M. Musiał, R. Moszynski, Ch. P. Koch, Phys. Rev. A, **86**, 043424 (2012).
- [14] M. Musiał, Ł. Lupa, S. A. Kucharski, Mol. Phys., **115**, 579 (2017).
- [15] D. I. Lyakh, M. Musiał, V. Lotrich, R. J. Bartlett, Chem. Rev., **112**, 182 (2012).
- [16] J. F. Stanton, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **98**, 7029 (1993).
- [17] S. A. Kucharski, M. Włoch, M. Musiał, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **115**, 8263 (2001).
- [18] M. Musiał, Mol. Phys., **108**, 2921 (2010).
- [19] K. Hirao, H. Nakatsuji, J. Comput. Phys., **45**, 246 (1982).
- [20] F. Coester, Nucl. Phys., **7**, 421 (1958).
- [21] F. Coester, H. Kümmel, Nucl. Phys., **17**, 477 (1960).
- [22] J. Čížek, J. Chem. Phys., **45**, 4256 (1966).
- [23] J. Čížek, Adv. Chem. Phys., **14**, 15 (1969).
- [24] J. Paldus, J. Čížek and I. Shavitt, Phys. Rev., A **5**, 50 (1974).
- [25] R. J. Bartlett, J. Phys. Chem., **93**, 1697 (1989).
- [26] R. J. Bartlett, in *Modern Electronic Structure Theory*, Part 2, edited by D. R. Yarkony, (World Scientific Publishing, New York, 1995), p. 1047.

- [27] R. J. Bartlett and J. F. Stanton, in *Reviews in Computational Chemistry*, edited by K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd (VCH Publishers, New York, 1994), Vol. 5, p. 65.
- [28] J. Paldus and X. Li, *Adv. Chem. Phys.* **110**, 1 (1999).
- [29] R. J. Bartlett, M. Musiał, *Rev. Mod. Phys.*, **79**, 291 (2007).
- [30] I. Shavitt, R. J. Bartlett, *Many-Body Methods in Chemistry and Physics: Many-Body Perturbation Theory and Coupled Cluster Methods*, Cambridge Press, Cambridge, England, 2009.
- [31] M. Jaworska, M. Musiał, T. Pluta, *Wybrane zagadnienia chemii kwantowej*, Uniwersytet Śląski (2009).
- [32] R. J. Bartlett, G. D. Purvis, *Int. J. Quantum. Chem.*, **14**, 561 (1978).
- [33] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, *Int. J. Quantum. Chem. Symp.*, **14**, 545 (1978).
- [34] G. D. Purvis, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **76**, 1910 (1982).
- [35] G. E. Scuseria, A. C. Scheiner, T. J. Lee, J. E. Rice, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, **86**, 2881 (1987).
- [36] G. E. Scuseria, C. L. Janssen, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, **89**, 7382 (1988).
- [37] T. J. Lee, J. E. Rice, *Chem. Phys. Lett.*, **150**, 406 (1988).
- [38] M. Urban, I. Cernusak, V. Kello, J. Noga, in *Electron Correlation in Atoms and Molecules*, Vol. 1 of *Methods in Computational Chemistry*, S. Wilson, Ed. Plenum, New York, pp. 117-250 (1987).
- [39] J. Noga, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **86**, 7041 (1987), errata: **89**, 3401 (1988).
- [40] G. E. Scuseria, H. F. Schaefer, *Chem. Phys. Lett.*, **152**, 382 (1988).
- [41] J. D. Watts, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **93**, 6104 (1989).
- [42] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *Theor. Chim. Acta.*, **80**, 387 (1991).
- [43] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **97**, 4282 (1992).
- [44] M. Musiał, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **116**, 4382 (2002).
- [45] Y. S. Lee, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **81**, 5906 (1984).
- [46] J. Noga, R. J. Bartlett, M. Urban, *Chem. Phys. Lett.*, **134**, 126 (1987).
- [47] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, **158**, 550 (1989).
- [48] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, **157**, 479 (1989).
- [49] M. Urban, J. Noga, S. J. Cole, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **83**, 4041 (1985).
- [50] S. J. Cole, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **86**, 873 (1987).

- [51] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **108**, 5243 (1998).
- [52] M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett., **320**, 542 (2000).
- [53] K. Kowalski, P. Piecuch, J. Chem. Phys., **113**, 18 (2000).
- [54] K. Kowalski, P. Piecuch, J. Chem. Phys., **113**, 5644 (2000).
- [55] P. Piecuch, S. A. Kucharski, K. Kowalski, Chem. Phys. Lett., **344**, 176 (2001).
- [56] P. Piecuch, S. A. Kucharski, K. Kowalski, M. Musiał, Comp. Phys., Com., **149**, 71 (2002).
- [57] K. Jankowski, I. Grabowski, K. Kowalski, J. Chem. Phys., **109**, 6255 (1998).
- [58] P. Piecuch, J. Paldus, Theoret. Chim. Acta, **83**, 69 (1992).
- [59] P. Piecuch, R. Toboła, J. Paldus, Phys.Rev., **A54**, 1210 (1996).
- [60] J. Paldus, J. Čížek, M. Takahashi, Phys.Rev., **A30**, 2193 (1984).
- [61] J. Paldus, J. Planelles, Theor. Chim. Acta, **89**, 13 (1994).
- [62] J. Planelles, J. Paldus, X. Li, Theor. Chim. Acta, **89**, 33 (1994).
- [63] J. Planelles, J. Paldus, X. Li, Theor. Chim. Acta, **89**, 59 (1994).
- [64] L. Stolarczyk, Chem. Phys. Lett., **217**, 1 (1994).
- [65] G. Peris, J. Planelles, J. Paldus Int.J.Quantum Chem., **62**, 137 (1997).
- [66] G. Peris, J. Planelles, F. Rajadall, J. Paldus, J. Chem. Phys., **107**, 90 (1997).
- [67] X. Li, J. Paldus, J. Chem. Phys., **107**, 6257 (1997).
- [68] X. Li, J. Paldus, J. Chem. Phys., **108**, 637 (1998).
- [69] X. Li, J. Paldus, Chem. Phys. Lett., **286**, 145 (1998).
- [70] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **110**, 8223 (1999).
- [71] S. A. Kucharski, M. Kolaski, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **114**, 692 (2001).
- [72] M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **547** (2001).
- [73] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, Adv. Quantum. Chem., **18**, 281 (1986).
- [74] D. J. Rowe, Rev. Mod. Phys., **40**, 153 (1968).
- [75] K. Emrich, Nucl. Phys., **351**, 397 (1981).
- [76] J. Geertsen, M. Rittby, and R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett., **164**, 57 (1989).
- [77] D. C. Comeau and R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett., **207**, 414 (1993).
- [78] M. Nooijen, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **102**, 3629 (1995).
- [79] H. Sekino, R. J. Bartlett, Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp., **18**, 255 (1984).
- [80] K. Kowalski, P. Piecuch, J. Chem. Phys., **115**, 643 (2001).

- [81] S. Hirata, J. Chem. Phys., **121**, 51 (2004).
- [82] J. F. Stanton, J. Gauss, J. Chem. Phys., **111**, 8785 (1999).
- [83] M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **118**, 1128 (2003).
- [84] M. Musiał, R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett., **384**, 210 (2004).
- [85] M. Kamiya, S. Hirata, J. Chem. Phys., **125**, 074111 (2006).
- [86] A. I. Krylov, Annu Rev. Phys. Chem., **59**, 433 (2008).
- [87] J. R. Gour, P. Piecuch, J. Chem. Phys., **115**, 234107 (2006).
- [88] M. Musiał, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **119**, 1901 (2003).
- [89] M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, Adv. Quantum Chem., **47**, 209 (2004).
- [90] M. Kamiya, S. Hirata, J. Chem. Phys., **126**, 134112 (2007).
- [91] J. F. Stanton, J. Gauss, J. Chem. Phys., **101**, 8938 (1994).
- [92] J. D. Watts, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **101**, 3073 (1994).
- [93] J. D. Watts, R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett., **233**, 81 (1995).
- [94] J. D. Watts, R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett., **258**, 581 (1996).
- [95] O. Demel, K. R. Shamasundar, L. Kong, M. Nooijen, J. Phys. Chem A, **112**, 11895 (2008).
- [96] T. Kuś, A. I. Krylov, J. Chem. Phys., **135**, 084109 (2011).
- [97] J. Shen, P. Piecuch, J. Chem. Phys., **138**, 194102 (2013).
- [98] J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, M. Nooijen, N. Oliphant, S. A. Perera, P. G. Szalay, W. J. Lauderdale, S. A. Kucharski, S. R. Gwaltney, S. Beck, A. Balková, M. Musiał, D. E. Bernholdt, K. K. Baeck, P. Rozyczko, H. Sekino, C. Hober, J. Pittner, R. J. Bartlett, ACES2 program, Quantum Theory Project, University of Florida, USA; Pakiety: VMOL (J. Almlöf, P. Taylor); VPROPS (P. R. Taylor); ABACUS (T. U. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, J. Olsen, P. Jørgensen, P. R. Taylor).
- [99] Davidson E. R. J. Comput. Phys., **17**, 87 (1975).
- [100] M. Musiał, Ł. Lupa, J. Chem. Phys., **140**, 114107 (2014).
- [101] M. Musiał, Ł. Lupa, J. Chem. Phys., **144**, 154105 (2016).
- [102] D. Mukherjee and S. Pal, Adv. Quantum Chem. **20**, 292 (1989).
- [103] I. Lindgren and D. Mukherjee, Phys. Rep. **151**, 93 (1987).
- [104] S. Pal, Mol. Phys., **108**, 3033 (2010).
- [105] D. Sinha, S. Mukhopadhyay, D. Mukherjee, Chem. Phys. Lett., **129**, 369 (1986).
- [106] R. Chaudhuri, D. Mukhopadhyay, D. Mukherjee, Chem. Phys. Lett., **162**, 393 (1989).

- [107] U. Kaldor, J. Comput. Chem., **8**, 448 (1987).
- [108] S. Pal, M. Rittby, and R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett., **160**, 212 (1989).
- [109] D. E. Bernholdt, R. J. Bartlett, Adv. Quantum Chem., **34**, 271 (1999).
- [110] N. Vaval, S. Pal, D. Mukherjee, Theor. Chem. Acc., **99**, 100 (1998).
- [111] L. Meissner and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **94**, 6670 (1991).
- [112] L. Meissner and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **102**, 7490 (1995).
- [113] M. Musiał, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **121**, 1670 (2004).
- [114] L. Meissner, J. Chem. Phys., **108**, 9227 (1998).
- [115] L. Meissner, P. Malinowski, Phys. Rev. A **61**, 062510 (2000).
- [116] M. Musiał, L. Meissner, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **122**, 224110 (2005).
- [117] M. Musiał, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **129**, 044101 (2008).
- [118] G. S. F. Dhont, J. H. van Lenthe, G. C. Groenenboom, Ad van der Avoird, J. Chem. Phys., **123**, 184302 (2005).
- [119] M. Biczysko, L. A. Poveda, A. J. C. Varandas, Chem. Phys. Lett., **424**, 46 (2006).
- [120] R. K. Chaudhuri, K. F. Freed, S. Chattopadhyay, U. S. Mahapatra, J. Chem. Phys., **128**, 144304 (2008).
- [121] L. A. Poveda, M. Biczysko, J. C. Varandas, J. Chem. Phys., **131**, 044309 (2009).
- [122] M. Musiał, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **135**, 044121 (2011).
- [123] M. Musiał, Ł. Lupa, K. Szopa, S. A. Kucharski, Struct. Chem., **23**, 1377 (2012).
- [124] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr. and R.J. Harrison, J. Chem. Phys., **96**, 6769 (1992).
- [125] S. Magnier, Ph. Millie, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, J. Chem. Phys., **98**, 7113 (1993).
- [126] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees and J. A. Pople, J. Chem. Phys., **77**, 3654 (1982).
- [127] L. Bytautas, N. Matsunaga, G. E. Scuseria, K. Ruedenberg, J. Phys. Chem. A, **116**, 1717 (2012).
- [128] P. O. Widmark, B. J. Persson, B. Roos, Theor. Chim. Acta, **79**, 419 (1991).
- [129] C. E. Moore, "Atomic Energy Levels", Natl. Bur. Stand. (U.S.), **467**, 60 (1949).
- [130] A. J. Sadlej, Collect Czech. Chem. Commun., **53**, 1995 (1988).
- [131] W. C. Martin, R. Zalubas, J. Phys. Ref. Data, **12**, 323 (1983).
- [132] M. Boggio-Pasqua, A. I. Voronin, Ph. Halvick, J.-C. Rayez, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **531**, 159 (2000).

- [133] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1979.
- [134] S. P. Davis, M. C. Abrams, J. G. Philips, M. L. P. Rao, J. Opt. Soc. Am. B, **5**, 2280 (1988).